



# Interfaces métal – oxyde à couplage d'échange magnétique

Antoine Barbier

## ► To cite this version:

Antoine Barbier. Interfaces métal – oxyde à couplage d'échange magnétique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2003. tel-00416593

**HAL Id: tel-00416593**

**<https://theses.hal.science/tel-00416593>**

Submitted on 14 Sep 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR – STRASBOURG 1

# Synthèse des travaux du

## DIPLOME D'HABILITATION À DIRIGER LES RECHERCHES

Intitulé

*Interfaces métal – oxyde à couplage d'échange magnétique*

Présenté

par

**Antoine BARBIER**

CEA/Saclay – DRECAM/SPCSI – 91191 Gif-sur-Yvette

et

IPCMS-GSI, UMR 7504 CNRS – 23, Rue du Loess, B.P. 43 – 67034 Strasbourg Cedex 2

Soutenu publiquement le 17 Juin 2003 devant la commission d'examen :

Prof. Bernard Carrière  
Prof. Hugues Dreyssé  
Dr. Salvador Ferrer  
Dr. Jean-Luc Maurice  
Dr. Claudine Noguera

Président  
Rapporteur interne ULP  
Rapporteur externe  
Rapporteur externe

Dr. Christine Boeglin

Garant



*A mes parents*

*« C'est par l'expérience que la science et l'art font leurs progrès chez l'homme. »*

***Aristote.** Métaphysique, livre I, 1.*

## Remerciements

*Les travaux présentés ici ont été réalisés pendant mon activité au sein du service de physique des matériaux et des microstructures du CEA/Grenoble. Je tiens à remercier chaleureusement Alain Bourret et Bernard Dieny pour leur accueil de même que pour la confiance et les moyens dont ils m'ont permis de bénéficier au sein du SP2M.*

*Que les membres du jury reçoivent l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'il me font en acceptant d'évaluer ce travail.*

*Une large partie de mes expériences a été réalisée sur les installations de l'ESRF à Grenoble. J'exprime ma reconnaissance à l'ensemble des personnels, permanents ou non, des lignes de lumière nationales ou internationales, qui sont intervenus sur mes nombreuses expériences. Sans le temps de faisceau et les développements techniques ce travail n'aurait pas pu être réalisé. Merci à toutes les personnes, de tous organismes, qui ont contribué à me rendre la vie Grenobloise agréable, qu'ils soient scientifiques, techniciens ou administratifs.*

*Dans le cadre de mon rôle de « local contact » sur l'installation SUV de la ligne BM32 j'ai eu le plaisir de côtoyer de nombreux collègues. Le souvenir des domaines scientifiques passionnants qu'ils m'ont permis de découvrir ne me fait pas oublier la bonne humeur, la bonne volonté et la tolérance dont la majorité a fait preuve dans le rude contexte du rayonnement synchrotron.*

*Je pense aussi aux collègues du laboratoire SP2M qui ont largement contribué à la bonne marche des projets de recherche décrits ici. Un grand merci à Pascale Bayle-Guillemaud pour les superbes clichés de microscopie électronique, à Stéphane Auffret pour les initiations aux mesures magnétiques des stagiaires, à Bernard Dieny pour toutes nos discussions et à Yves Samson pour les images AFM.*

*C'est avec plaisir que je repense à tous les stagiaires que j'ai encadré et qui ont contribué aux travaux présentés ici. Merci, par ordre chronologique, à Cristian, Cathy, Sébastien, Marie et Stefan.*

*Je remercie particulièrement les directeurs de l'IPCMS, Bernard Carrière, et de la DSM, François Gounand, pour avoir rendu possible mon séjour à l'IPCMS ces 9 derniers mois.*

*Il m'est très agréable de pouvoir remercier à nouveau mes collègues de l'IPCMS pour leur accueil chaleureux. Un grand merci à tous, avec une mention spéciale pour Jean-Paul Deville qui a accepté de relire ce manuscrit et à qui je souhaite une agréable retraite ; tes dessins vont nous manquer !*

*Je pense enfin à mes amis, du monde scientifique ou non, pour leur soutien dans les inévitables moments difficiles.*

## Sommaire

Sommaire .....	1
Introduction générale.....	3
Chapitre I - Etudes de la structure des surfaces d'oxydes polaires simples de symétrie Fm3m par diffraction des rayons X en incidence rasante.....	5
1. Introduction de la problématique .....	6
2. Oxydes polaires à structure NaCl.....	9
2.1. Oxydes avec d'autres stoechiométries / structures stables.....	9
2.2. Oxydes M-O(111) ne possédant que la structure NaCl.....	10
3. Conclusions .....	14
Chapitre I - références .....	16
Chapitre II - Vannes de spin épitaxiées sur NiO(111) .....	17
1. Introduction de la problématique .....	18
2. Couches métalliques sur NiO(111) .....	20
2.1. Mode de croissance .....	20
2.2. Propriétés magnétiques. ....	22
3. Vannes de spin épitaxiées sur NiO(111) .....	23
4. Conclusions .....	25
Chapitre II - références.....	26
Chapitre III - Modélisation et caractérisation de la croissance tridimensionnelle. ....	27
1. Problématique.....	27
2. Modèle de description d'interfaces généralisé .....	28
3. Applications du modèle.....	31
4. Conclusions .....	32
Chapitre III - références .....	33
Chapitre IV - Diffraction de surface des rayons X résolue en polarisation – Une nouvelle technique pour sonder l'antiferromagnétisme en surface. ....	35
1. Introduction de la problématique .....	35
2. Technique et développements instrumentaux. ....	36
2.1. Fondements .....	36
2.2. Mise en œuvre .....	38
2.3. Premiers résultats .....	39
3. Conclusions .....	41
4. Perspectives.....	42
Chapitre IV - références .....	43
Chapitre V - Activités, curriculum vitae et bibliographie.....	45



## Introduction générale

Le présent document retrace une partie des études que j'ai menées depuis mon travail de thèse, préparé à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), en 1993 et constitue mon mémoire en vue de l'obtention du diplôme de l'habilitation à diriger les recherches. J'ai rejoint le CEA/Grenoble en 1994 pour participer à la construction de la ligne de lumière BM32 et de l'instrument SUV qui y est implanté dans le cadre d'une collaboration CEA/CNRS. Cette installation de diffraction de rayons X sur synchrotron devait permettre l'étude de surfaces d'oxydes et d'interfaces métal/oxydes au sein de l'équipe dans laquelle j'ai été embauchée.

Les questions ouvertes, dans le domaine de l'étude des vannes de spin avec un substrat d'oxyde antiferromagnétique étaient alors nombreuses et motivantes. Le phénomène de couplage magnétique d'échange donnait lieu à controverses. Elles se trouvaient de plus à l'intersection de l'approche que j'avais suivie pendant ma thèse et de la disponibilité d'un instrument adapté aux oxydes et d'un environnement de laboratoire disposant des techniques de mesures magnétiques et de caractérisation structurale par microscopie électronique. Ce contexte m'a motivé pour proposer une approche non plus basée sur l'optimisation de la magnéto-résistance géante mais sur une approche fondamentale permettant de relier les propriétés magnétiques et structurales à partir d'interfaces modèles.

Pour obtenir les informations souhaitées il a été nécessaire de développer des approches et/ou des techniques nouvelles. Il a d'abord fallu s'attaquer au problème délicat des surfaces d'oxydes polaires du groupe de symétrie  $Fm\bar{3}m$ , alors considérées comme instables. C'est l'aspect qui sera développé au chapitre I. Après la maîtrise des substrats, l'étude des conditions de croissance des différentes interfaces et la corrélation avec les propriétés magnétiques se sont logiquement imposées et constituent le chapitre II. La bonne compréhension des modes de croissance et de la méthodologie à employer sont des questions de fond, importantes, auxquelles je consacre le chapitre III. Les interfaces modèles ont démontré le rôle très important des domaines antiferromagnétiques dans le phénomène de couplage d'échange. L'amélioration de la compréhension de ce phénomène impose donc le développement d'une technique adaptée à l'antiferromagnétisme de surface : la diffraction magnétique de surface décrite en chapitre IV qui constitue aussi la base de mes perspectives de recherche à moyen terme.





## **Chapitre I - Etudes de la structure des surfaces d'oxydes polaires simples de symétrie Fm3m par diffraction des rayons X en incidence rasante.**

Les études présentées ici ont été une étape incontournable dans la mise au point des substrats nécessaires à une approche fondamentale sur des interfaces modèles qui interviennent dans les capteurs magnétiques de type vanne de spin (cf. Chapitre II - 3. ). Cette thématique faisait suite à des études d'interfaces modèles de type métal/MgO(001) développées dans les années 1994-1997 pendant la phase de mise au point de l'expérience SUV de la ligne BM32 à l'ESRF. Les premiers résultats concernant l'oxydation de couches de Ni ont eu lieu à cette occasion et l'article qui en a résulté est joint en annexe 1 [23].

Les oxydes antiferromagnétiques les plus simples font partie de la série NiO, CoO et MnO. Les surfaces (111) sont celles qui présentent la plus faible dégénérescence de domaines magnétiques, seules 3 des 12 orientations possibles sont présentes sur ces surfaces. Les premières études de faisabilité furent réalisées en 1996. Les caractéristiques insatisfaisantes de CoO(111) et MnO(111) ont rapidement justifié l'abandon d'études plus poussées comme on le verra plus loin (Chapitre I - 2.1. ). On trouvera en Annexe 1 un article retraçant les observations sur la surface CoO(111) [18].

Les substrats NiO(111) ont été progressivement améliorés en collaboration avec le fournisseur et une vingtaine d'échantillons ont été étudiés lors d'une dizaine de campagnes d'expérience synchrotron. Alors que les substrats NiO(111) pouvaient être utilisés dans le cadre du sujet de thèse de C.Mocuta l'analyse par essai – erreur et la détermination structurale de la reconstruction de surface ont nécessité environ 3 années de tâche de fond. Sous l'impulsion d'un groupe de théoriciens du laboratoire de physique du solide d'Orsay, les études de surfaces polaires ont été poursuivies sur MgO(111) qui se prête bien aux calculs. Pour cette dernière étude, trois campagnes d'expériences d'une semaine chacune ont été réalisées et 2 ans de réflexions croisées entre théorie et expérience ont été nécessaires pour dégager des structures de surfaces qui rendent compte des observations expérimentales sur la base de structures calculées. Les structures développées pour modéliser la reconstruction de surface de NiO(111) ont été un point de départ précieux pour comprendre MgO(111) et la physico-chimie des surfaces polaires. On trouvera en Annexe 1 deux articles fondamentaux sur les observations concernant NiO(111) [20, 21] et un article retraçant les observations sur la surface MgO(111) [24].

Enfin, les études de films minces de NiO(111) supportés par Cu(111) ou NiFe/Cu(111) ont fait l'objet du sujet de thèse de Stefan Stanescu [27] dans une approche où l'antiferromagnétique est déposé au lieu d'être le substrat. Cette étude a donné lieu à une forte collaboration avec le groupe GSI de l'IPCMS qui proposait toutes les techniques de laboratoire nécessaires complémentaires aux études structurales par rayonnement synchrotron ; partie du travail pour lequel j'encadrais Stefan plus directement. Deux articles retraçant ces études sont donnés en annexe 1 [28, 29].

Ces études ont bénéficié du temps octroyé par les comités de programme scientifiques et du temps propre dont je disposais en tant que local contact sur l'instrument BM32-SUV à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble.

## **1. Introduction de la problématique**

Les oxydes sont parmi les matériaux les plus courants dans la nature. Ils se forment spontanément dans les conditions de l'atmosphère terrestre et produisent facilement des cristaux de très belle qualité que l'on peut admirer dans les musées minéralogiques. Ne citons que la silice et le quartz ( $\text{SiO}_2$ ) qui font partie de notre environnement quotidien.

La grande famille des oxydes possède une large diversité de propriétés physiques : diélectrique, magnétique et thermique. Leur très grande stabilité en fait des matériaux de choix pour des utilisations industrielles dans de nombreux domaines comme la catalyse (détection de gaz par exemple), le stockage de déchets (dans les verres en tant que matériaux de fonction), la microélectronique (barrières isolantes) et le magnétisme (constituants de vannes de spin, aimants permanents...). Je vais introduire les notions de base sur les oxydes qui seront utiles à la discussion des résultats présentés [1, 2].

Les oxydes sont constitués d'anions ( $\text{O}^{2-}$ ) et de cations (un ou plusieurs ions métalliques) et sont donc des matériaux ioniques et isolants (hors conditions exceptionnelles). Dans ces matériaux la cohésion dépend essentiellement des interactions de Coulomb et il en résulte les règles de Pauling qui permettent de prédire la structure cristalline pour un composé donné. En particulier, la structure cristalline assurant la meilleure cohésion implique un environnement cationique pour les anions et anionique pour les cations réduisant ainsi l'énergie de répulsion d'ions de même charge. Diverses structures cristallines permettent de répondre à ce critère, parmi les plus communes on trouve la structure de type NaCl (NiO, MgO, CoO...), rutile ( $\text{TiO}_2$ ), corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $\alpha$ -quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ), perovskite...

La structure de bande des isolants est caractérisée par une bande interdite dont la largeur (typiquement quelques eV) dépend des propriétés électroniques des anions et des cations en présence. Un électron ne pourra être promu à la bande de conduction que s'il possède une énergie d'excitation supérieure à la largeur de la bande interdite. Dans un modèle classique où les électrons sont localisés, deux types d'excitations élémentaires sont à distinguer : (i) l'excitation de transfert de charge, d'énergie  $\Delta$ , par laquelle un électron est transféré d'un anion à un cation et (ii) l'excitation de fluctuation de charge, d'énergie  $U$ , par laquelle deux cations échangent un électron. Les oxydes de faible énergie  $U$  comme MgO peuvent se traiter par un modèle de type champ moyen avec un Hamiltonien effectif à un électron. Au contraire, lorsque l'énergie  $U$  est grande, comme dans NiO, le traitement théorique de ce type de matériau devient alors très délicat et la structure électronique sera dominée par les corrélations électroniques. On peut définir [3]  $W$  et  $w$ , les largeurs de bande associées aux excitations (i) et (ii) respectivement. Si  $U > \Delta$  et  $\Delta > W/2$  on parlera d'isolant dominé par le transfert de charge avec une bande interdite de largeur  $\Delta - W/2$  ; si  $U < \Delta$  et  $U > w$ , on parlera d'isolant de type Mott-Hubbard ; dans tous les autres cas le composé sera conducteur.

Malgré les nombreux atouts des oxydes, leurs surfaces ont été moins étudiées en recherche fondamentale. En effet, une grande partie des techniques permettant l'étude détaillée des surfaces repose sur l'interaction électron – matière. Le caractère isolant des oxydes interdit de fait l'utilisation de ces techniques à cause des inévitables effets de charges. L'interaction photon – matière n'est pas assujettie à ces inconvénients. Nous avons donc opté pour une approche essentiellement fondée sur la diffraction des rayons X en incidence rasante (DRXIR) pour étudier les surfaces d'oxydes [4, 11]. Cette technique, très puissante [5, 6, 7] et encore assez récente, nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron de haute énergie. Lorsque l'angle d'incidence sur une surface est proche de l'angle critique de réflexion totale (quelques mrad) le signal provenant de la surface est exalté mais le rapport typique des sections efficaces de diffusion des rayons X en surface et en volume reste de l'ordre de  $10^{-6}$ . La faible contribution des processus de diffusion multiple est un autre atout de taille de la technique. Par contre la DRXIR peut être limitée dans ses potentialités par la qualité des monocristaux qui doivent idéalement présenter de très faibles mosaïcités ( $< 0.05^\circ$ ) et de très grandes tailles de terrasses ( $> 10$  nm), afin de permettre aux pics diffractés d'être concentrés dans de faibles volumes de l'espace réciproque. L'ensemble des expériences décrites ici a été réalisé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble sur les lignes de lumière BM32 et ID03 en ultra-vide (gamme  $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  mbar). Cependant, même si l'apport

quantitatif de la DRXIR a souvent été déterminant de nombreuses techniques de laboratoire sont souvent venues compléter les études afin d'obtenir une image complète des résultats.

L'arrangement en surface des ions composant l'oxyde mène à plusieurs types de surfaces avec des propriétés électrostatiques très différentes. La communauté scientifique étudiant les oxydes accepte bien la classification, proposée initialement par Tasker [8], en trois types : (i) Type I : la somme des charges des ions composant les plans individuels parallèles à la surface est nulle, ces surfaces sont généralement très stables et présentent des relaxations faibles comme par exemple  $MgO(001)$  [9] ; (ii) Type II : les plans parallèles à la surface ne sont pas neutres mais la maille élémentaire perpendiculaire à la surface ne présente pas de moment dipolaire total, ces surfaces peuvent être sujettes à de fortes relaxations et/ou à des reconstructions de surfaces, la surface  $\alpha-Al_2O_3(0001)$  terminée par de l'aluminium en est un très bon exemple [10, 11] et (iii) Type III : ces surfaces présentent des plans parallèles à la surface non neutres empilés de sorte que la maille élémentaire perpendiculaire à la surface porte un moment dipolaire non nul, traditionnellement elles sont appelées « polaires ». La famille constituée des surfaces polaires d'oxydes simples de type  $M-O(111)$  (où M est un cation de métal Mg, Ni, Co etc.) cristallisés dans un réseau de type NaCl ( $Fm\bar{3}m$ ) a soulevé de fortes controverses par le passé. C'est cette dernière famille de surfaces qui nous intéresse plus particulièrement ici.

Le critère de Tasker et la mise en évidence de facettes (100) sur les surfaces de  $MgO(111)$  par Henrich [12] ont fortement suggéré l'instabilité des surfaces d'oxydes polaires dans les années 70. L'étude de ces surfaces a été quasiment abandonnée jusqu'au début des années 90. La combinaison de la prédiction théorique d'une possible stabilisation par des reconstructions de type  $p(2\times 2)$  de structure « octopole » [13] et d'observations expérimentales de cette périodicité pour des couches minces [14, 15] a persuadé que les oxydes polaires se stabilisaient grâce à une telle reconstruction, alors même que le motif de la maille reconstruite n'était déterminé. Les surfaces de monocristaux n'ont été redécouvertes qu'à la fin des années 90 avec la mise en évidence d'une bonne stabilité de  $NiO(111)$  [19] et de facettes vicinales pour  $MgO(111)$  par AFM [16] plutôt que des facettes (100) proposées par Henrich [12]. Les modèles structuraux proposés alors [17] s'écartent notablement du critère d'annulation du potentiel électrostatique à travers l'échantillon. Des études structurales fines s'avéraient nécessaires pour élucider la physico-chimie de ces surfaces.

Par convention pratique une maille triangulaire est utilisée pour indexer les surfaces (111) de cristaux de symétrie  $Fm\bar{3}m$ , les indices  $h$  et  $k$  sont relatifs au plan et l'indice  $L$  est le long d'un axe perpendiculaire au plan.

Nous avons abordé l'étude des surfaces d'oxyde polaires afin d'exploiter, à terme, les propriétés antiferromagnétiques des oxydes NiO, CoO ou MnO. Cet aspect sera détaillé au chapitre 3. L'oxyde de magnésium, MgO(111), a été étudié spécifiquement dans le cadre de la compréhension des mécanismes de stabilisation de la polarité car c'est un oxyde simple qui, contrairement aux autres membres de cette classe de surface, n'est pas dominé par les corrélations électroniques et permet donc une approche théorique qui a été menée en collaboration.

## **2. Oxydes polaires à structure NaCl**

A l'intérieur de la famille des surfaces polaires de type M-O deux types de comportements caractéristiques ont pu être observés selon que le matériau possède (CoO, MnO, FeO) ou non (MgO, NiO) d'autres stoechiométries stables en volume.

### **2.1. Oxydes avec d'autres stoechiométries / structures stables**

Les états d'oxydation plus élevés des oxydes  $M_xO_y$  (avec  $M = Co, Mn, Fe$ ) sont thermodynamiquement plus stables ou de stabilité comparable à MO. Dans le cas extrême du Fe, le monoxyde ne peut s'obtenir sous forme monocristalline.

Après polissage, les surfaces de CoO(111) [18] et MnO(111) [11] sont systématiquement recouvertes par une couche de structure spinelle (Figure I-1),  $Co_3O_4(111)$  et  $Mn_3O_4(111)$  respectivement. Les diagrammes de diffraction combinent les structures NaCl et spinelle et sont assez complexes. Les mosaïcités sont relativement grandes ( $0.5 - 1^\circ$ ) et ne peuvent pas être améliorées par recuit à l'air car les autres phases possibles se forment en grande quantité et contaminent la surface. Des mesures quantitatives ont permis de montrer que la surface choisissait une terminaison métallique en préférant la terminaison constituée par les 3 plans cationiques de la maille spinelle.

Ceci illustre la tendance générale de stabiliser le degré d'oxydation le plus élevé.

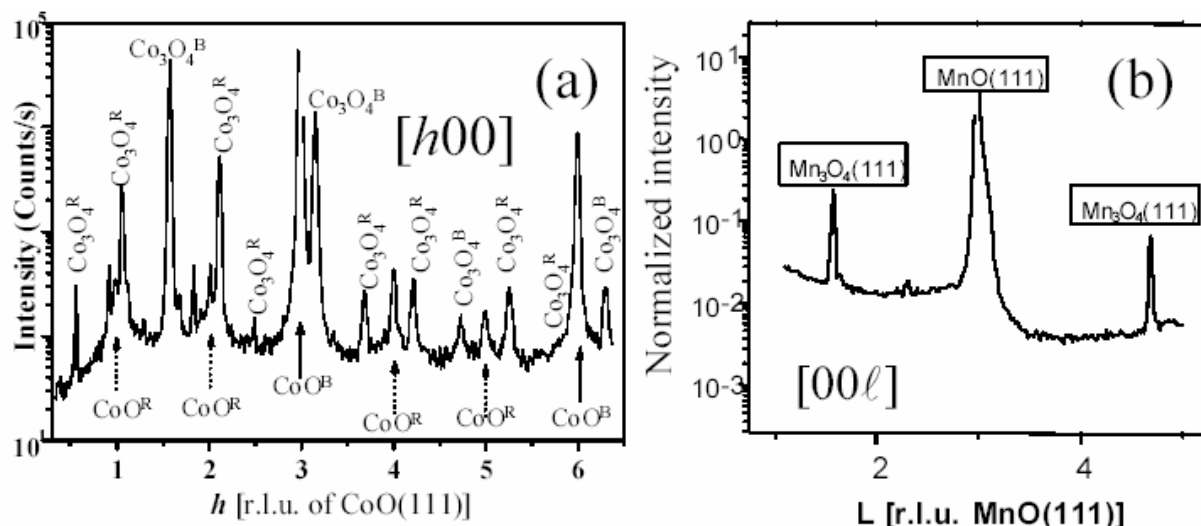


Figure I-1 : (a) Balayages dans le plan selon la direction  $[h00]$  obtenus à partir d'un monocristal poli de  $\text{CoO}(111)$ . Les pics correspondant à  $\text{CoO}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont indexés, les indices R et B correspondent respectivement aux contributions de surface et de volume. (b) Réflectivité obtenue à partir d'un monocristal poli de  $\text{MnO}(111)$ . Les positions correspondant aux pics de  $\text{MnO}$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sont indiquées.

Dans le cas de  $\text{CoO}(111)$  une étude exhaustive a été menée pour tenter de retirer sous ultra-vide la couche de spinelle. Des recuits et/ou des bombardements ioniques sous vide permettent de décomposer la couche de structure spinelle et de réduire son épaisseur mais laissent en surface des îlots de  $\text{Co}$  très étendus. Les recuits sous oxygène ne permettent pas de restaurer la stœchiométrie  $\text{Co}:\text{O}$  1:1 mais, au contraire, favorisent la propagation de la couche de structure spinelle vers le volume.

L'objectif ayant été de disposer de monocristaux d'oxydes antiferromagnétiques et sachant que les structures spinelles sont ferrimagnétiques, ces surfaces ne convenaient pas aux études de couplage magnétique d'échange. Leur étude n'a pas été poussée plus loin.

## 2.2. Oxydes M-O(111) ne possédant que la structure NaCl

Les cristaux de  $\text{NiO}(111)$  possèdent un cation de numéro atomique bien plus élevé que  $\text{MgO}(111)$ ; ils se prêtaient donc mieux à une étude approfondie par DRXIR puisque la section efficace de diffusion est proportionnelle au carré du numéro atomique.

La grande stabilité des cristaux  $\text{NiO}(111)$  a permis, par recuits successifs à l'air, d'améliorer leur cristallinité jusqu'à une mosaïcité de quelques millièmes de degré après optimisation de la procédure [19, 20, 21].

L'analyse des intensités diffractées par ces surfaces recuites à l'air permet de conclure qu'elles présentent effectivement une reconstruction  $p(2\times 2)$  de type « octopole » (Figure I-2)

selon le modèle théorique proposé par Wolf [13], qui permet la compensation électrostatique. Cette reconstruction se présente sous la forme d'une micro-pyramide de facettes (100), le plan terminal contient les atomes en apex avec un remplissage de 25%, le second contient les atomes constituant la base des pyramide avec un remplissage de 75%. Le type de terminaison reste difficile à évaluer car la différence essentielle entre les facteurs de structure correspondant à une terminaison O ou une terminaison Ni est un facteur d'échelle.

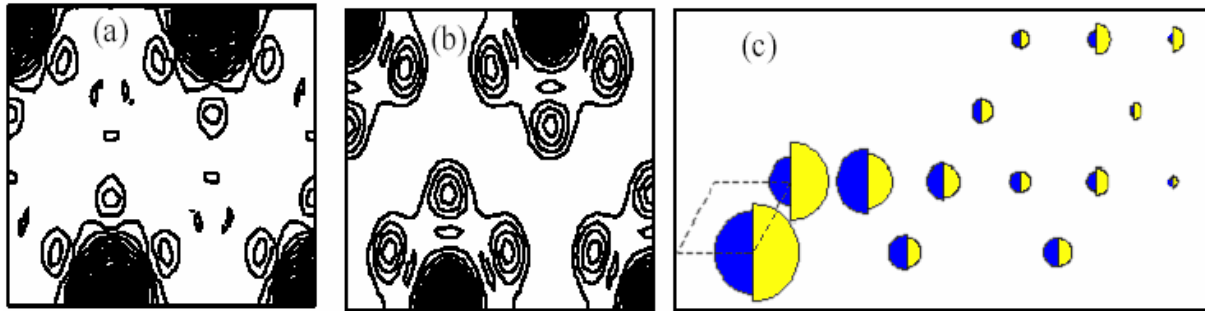


Figure I-2 : (a) Fonction de Patterson expérimentale obtenue à partir des facteurs de structure expérimentaux d'une surface de NiO(111) recuite à l'air à 1300°C pendant 3 heures. (b) Fonction de Patterson calculée à partir des facteurs de structure attendus pour une reconstruction octopolaire. (c) Comparaison entre les facteurs de structure expérimentaux obtenus à partir d'une surface NiO(111) recuite à l'air (demi-cercles de droite) et ceux calculés pour une terminaison octopole (demi-cercles de gauche).

Notons qu'une surface NiO(111) obtenue par dépôt par épitaxie par jets moléculaires sur une surface d'Au(111) adopte une autre structure. Pour des dépôts d'épaisseurs inférieures à 8 couches atomiques, les données de diffraction dans le plan ont alors une symétrie différente,  $P3m1$ , indiquant une structure cristalline forcément différente de celle d'un monocristal dont la surface adopte une symétrie  $P6mm$ . Ces données ne peuvent s'interpréter qu'en combinant les deux terminaisons possibles de manière équiprobable et diffusant de manière cohérente. Cela peut s'obtenir par des domaines terminés O et Ni juxtaposés [20] ou superposés [22].

Pour les monocristaux, des recuits sous vide poussé mènent aux mêmes conséquences que pour CoO(111), à savoir une métallisation de la surface par perte d'oxygène et constitution d'îlots métalliques [19]. Cependant, l'absence d'autres phases cristallines stables permet par recuit sous une pression partielle d'oxygène supérieure à  $10^{-6}$  mbar de revenir à une surface totalement oxydée confirmant la bonne capacité des couches de Ni à s'oxyder par traitement thermique en présence d'oxygène comme cela avait pu être mis en évidence sur des couches de Ni déposées sur MgO(001) [23]. De plus, une pression partielle d'oxygène systématique lors des traitements thermiques permet de prévenir toute dégradation de la morphologie de la surface.



Après des recuits sous pression partielle d'oxygène les surfaces restent reconstruites avec une maille  $p(2\times 2)$  mais les intensités relatives des différents pics varient de façon importante en fonction de la température maximale atteinte [21]. Cette procédure permet de retirer toute trace de contamination des surfaces. La transformation est quasiment complète après un recuit à 1000 K sous une pression partielle de  $10^{-5}$  mbar d'oxygène. La meilleure description structurale de la reconstruction obtenue après recuit à haute température sous oxygène est de type spinelle car les deux derniers plans sont proches de ceux attendus dans une structure spinelle. Comparativement à l'octopole les atomes du second plan ne constituent plus une base de pyramide mais sont équidistants pour occuper tout le plan de manière homogène. Dans ce cas on peut conclure clairement que le second plan est cationique et rempli à 75%. L'affinement hors du plan permet de montrer que les 3 atomes de la maille de ce plan s'individualisent et adoptent des distances différentes par rapport au plan sous-jacent. Un excellent accord modèle – expérience n'est cependant obtenu qu'en acceptant de positionner les atomes métalliques légèrement hors des sites cristallins de haute symétrie dans le plan. Le dernier plan est occupé à hauteur d'un remplissage de 25% par des atomes d'oxygène. Ici encore la stœchiométrie de surface permet d'annuler le moment dipolaire en surface.

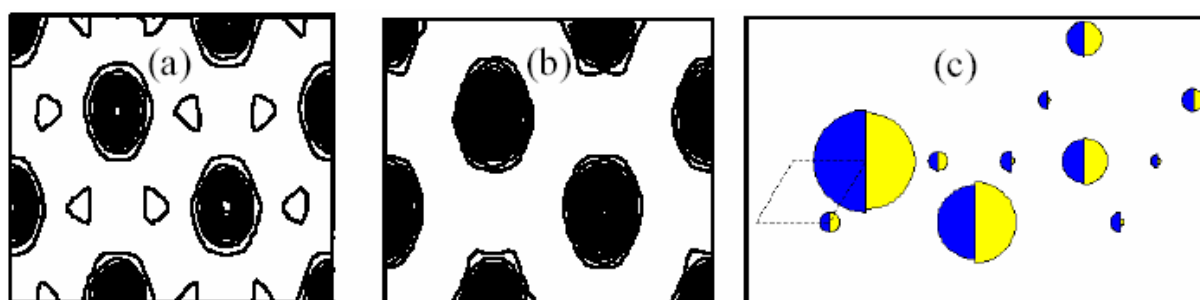


Figure I-3 : (a) Fonction de Patterson expérimentale obtenue à partir des facteurs de structure expérimentaux d'une surface de NiO(111) recuite sous une pression partielle d'oxygène de  $10^{-5}$  mbar à 1250°C. (b) Fonction de Patterson calculée à partir des facteurs de structure attendus pour une reconstruction de type spinelle. (c) Comparaison entre les facteurs de structure expérimentaux obtenus à partir d'une surface NiO(111) recuite à l'air (demi-cercles de droite) et ceux calculés pour une terminaison spinelle (demi-cercles de gauche).

Pour rendre compte des facteurs de structure obtenus aux températures intermédiaires il est nécessaire de combiner la structure spinelle terminée O avec une structure octopole terminée Ni. Ceci conduit à l'idée d'une terminaison Ni pour les surfaces recuites à l'air.

Contrairement à l'étude menée sur du Ni(111) oxydé [15], nous n'avons pu observer aucune réactivité des surfaces de NiO(111) monocristallines ou en couches minces sur Au(111) par rapport à  $H_2O$ . Il est raisonnable de penser que la mauvaise qualité structurale

des films de NiO(111) obtenu à partir de Ni(111) est responsable de la réactivité plutôt que le matériau NiO(111) lui-même.

Cette description structurale, quoique parfaitement satisfaisante du point de vue des accords entre les facteurs de structure mesurés et calculés à toutes les températures, soulève deux questions de taille : (i) comment imaginer un chemin de réaction permettant de passer d'une stœchiométrie  $Ni_3O_1$  à haute température à une stœchiométrie  $Ni_1O_3$  à basse température ? et (ii) comment justifier le positionnement hors site de haute symétrie, même de manière minime, des atomes de Ni dans la structure spinelle ?

Malheureusement NiO est un oxyde pour lequel les corrélations entre électrons dominent largement les propriétés électroniques ; il n'était donc pas adapté à une étude théorique. Une étude similaire par DRXIR a été entreprise pour MgO(111) en tenant compte des observations relevées sur NiO(111). Le comportement global est très similaire mais dans une gamme de température plus faible. Les mêmes modèles structuraux permettent de rendre compte des facteurs de structures mesurés. La transformation de surface est dominée par la température de fusion du cation, elle est complète vers 550 K pour MgO(111) alors qu'il faut une température de plus de 1000 K pour NiO(111). Les résultats expérimentaux ont été examinés à la lumière d'une approche théorique menée en collaboration [24]. Il s'avère que la structure spinelle est métastable mais d'énergie de surface trop grande pour imposer son existence. Par contre le retrait de l'atome d'oxygène apical et une redistribution des charges électroniques sur les atomes de Mg, qui forment alors un plan épitaxial métallique (mais toujours isolant), donne une structure compatible avec les données de DRXIR à condition de l'accompagner de la structure octopolaire terminée O. Comparée aux résultats sur NiO, cette combinaison correspond essentiellement à une redistribution de la matière entre les deux structures nécessaires à la reproduction des données en préservant la nécessité d'un plan de cations adoptant un réseau hexagonal avec un remplissage de 75%. Elle a l'avantage de répondre aux questions restées en suspens pour NiO(111), de reproduire le comportement en température et en potentiel chimique d'oxygène tout en garantissant la plus faible énergie de surface. Notons que la divergence du potentiel électrostatique est évitée par les deux processus possibles simultanément : le transfert de charge (couche Mg) et la stoechiométrie (octopole-O). Ce résultat se rapproche des résultats d'une autre équipe qui a montré par une approche similaire que les surfaces polaires de ZnO se stabilisent grâce à la métallisation de la surface mais dans ce cas sans recours à une reconstruction [25].

La mise en évidence d'une bonne stabilité des surfaces de NiO(111) monocristallines sous certaines conditions expérimentales ne doit pourtant pas masquer la relativement haute énergie de surface associée. Les tentatives de croissance de couches de NiO(111) sur des surfaces basales de saphir par épitaxie par jets moléculaires ont montré qu'il était difficile d'obtenir des dépôts parfaitement cristallisés. Les surfaces après croissance de dépôts épais ont des morphologies très complexes [26].

La croissance de couches de NiO sur du Cu(111) a été examinée plus récemment et de façon très complète [27]. Ces interfaces peuvent apparaître dans les capteurs magnétiques de type « vannes de spin ». La préparation des couches a été effectuée à partir de pépites de NiO et/ou de Ni évaporé sous pression partielle d'oxygène. Pour une élaboration à partir de pépites, les interfaces NiO/Cu(111) sont réactives et tendent rapidement vers une tri-couche NiO/Ni/Cu(111) [28]. La croissance de NiO provoque dans un premier temps l'apparition de trous monodisperses dans le substrat puis laisse apparaître des îlots qui peuvent s'auto-organiser [29] sur les bords des trous ainsi que nous l'avons observé à la fois dans l'espace direct par STM et par diffusion aux petits angles dans l'espace réciproque.

### **3. Conclusions**

Ces études de surfaces d'oxydes polaires illustrent la puissance et les limites de la DRXIR. Cette technique permet d'établir des modèles structuraux très précis par des méthodes d'essais – erreurs indépendamment des effets de charges. Cependant, dans le cas de surfaces de composés le nombre de paramètres possibles devient rapidement trop important. La résolution de l'arrangement atomique en surface impose alors le recours à d'autres observations ou la prise en compte de modèles calculés.

A travers les études présentées ici il apparaît clairement que les surfaces d'oxydes polaires peuvent être préparées et qu'elles sont nettement moins instables que ne le laissait penser initialement la littérature. Leur comportement d'ensemble reste néanmoins différent sur beaucoup de points de celui des surfaces non polaires. Citons par exemple la tendance à la décomposition à des températures bien plus faibles que ne le laisse espérer l'énergie de cohésion, un équilibre avec le potentiel d'oxygène environnant, une grande inertie chimique... Lorsque cela est possible, les surfaces polaires de type NaCl préfèrent laisser en surface des composés autres que l'oxyde simple afin d'éviter la divergence du potentiel électrostatique. Dans les autres cas l'ensemble des stratégies de stabilisation (non stœchiométrie et/ou redistribution de charges) possible a été observé.

La multiplicité des configurations atomiques à l'intérieur de la même périodicité  $p(2\times 2)$  et une relative fragilité thermodynamique sont probablement à l'origine des difficultés rencontrées dans le passé pour étudier ces surfaces. En effet, on s'attend « intuitivement » à une seule structure associée à une périodicité. L'extrapolation des procédures expérimentales (tels les dégazages sous ultra-vide) développées pour les études de surfaces semi-conductrices ou métalliques s'avère inadaptées aux surfaces d'oxydes polaires. Il a donc fallu aller à l'encontre de bien des idées reçues pour démystifier cette classe de surfaces. Leurs propriétés physiques et chimiques originales devraient fortement influencer sur les caractéristiques, telle l'adhésion des interfaces que l'on pourra élaborer à partir d'elles. Ce champ d'études pourrait s'avérer encore très fructueux à l'avenir. Dans la pratique l'objectif initial consistant à obtenir une surface polaire antiferromagnétique a été pleinement atteint avec NiO qui nous servira de substrat au chapitre suivant.

## Chapitre I - références

- [1] V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, 1994).
- [2] C. Noguera, *Physics and chemistry at oxide surfaces* (Cambridge University Press, 1996).
- [3] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [4] A. Barbier, C. Mocuta and G. Renaud, in *Thin film handbook; Vol. 2 Chap. 11*, edited by H. S. Nalwa (Academic Press, New York, 2001), p. 527-596.
- [5] R. Feidenhans'l, *Surface Science Report* **10**, 105-188 (1989).
- [6] I. K. Robinson, in *Handbook on synchrotron radiation; Vol. 3*, edited by G. S. Brown and D. E. Moncton (Elsevier, Amsterdam & New-York, 1991), p. 221-266.
- [7] I. K. Robinson and D.J. Tweet, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 599-651 (1992).
- [8] P. W. Tasker, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 4977 (1979).
- [9] O. Robach, G. Renaud and A. Barbier, *Surface Science* **401**, 227-235 (1998).
- [10] P. Guénard, G. Renaud, A. Barbier and M. Gautier-Soyer, *Surface Review and Letters* **5**, 321 (1997)
- [11] G. Renaud and A. Barbier, in *The chemical Physics of Solid Surfaces; Volume 9, chap. 6 "Oxide Surfaces"*, edited by P. Woodruff (Elsevier, 2001), p. 256-300.
- [12] V. E. Henrich, *Surf. Sci.* **57** (1976) 385
- [13] D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3315 (1992).
- [14] C. A. J. Ventrice, Th. Bertrams, H. Hannemann, A. Brodde and H. Neddermeyer, *Phys. Rev. B* **49**, 5773 (1994).
- [15] F. Rohr, K. Wirth, J. Libuda, D. Cappus, M. Bäumer and H. J. Freund, *Surf. Sci. Lett.* **315**, L977 (1994).
- [16] R. Plass, J. Feller and M. Gajdardziska-Josifovska, *Surf. Sci.* **414**, 26 (1998).
- [17] R. Plass, K. Egan, C. Collazo-Davila, D. Grozea, E. Landree, L. D. Marks and M. Gajdardziska-Josifovska, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4891 (1998).
- [18] C. Mocuta, A. Barbier and G. Renaud, in *Appl. Surf. Sci.*, **162-163** (2000), 56-61.
- [19] A. Barbier and G. Renaud, *Surface Science Letters* **392**, L15-20 (1997).
- [20] A. Barbier, C. Mocuta, H. Kuhlenbeck, K. F. Peters, B. Richter and G. Renaud, *Physical Review Letters* **84**, 2897-2900 (2000).
- [21] A. Barbier, C. Mocuta and G. Renaud, *Physical Review* **B62**, 16056-16062 (2000).
- [22] N. Erdman, O. Warschkow, D. E. Ellis and L. D. Marks, *Surf. Sci.* **470**, 1 (2000).
- [23] A. Barbier, G. Renaud and O. Robach, *Journal of Applied Physics* **84**, 4259-4267 (1998).
- [24] F. Finocchi, A. Barbier, J. Jupille, C. Noguera, *Phys. Rev. Lett.*, Soumis
- [25] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton and N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3811 (2001).
- [26] C. Mocuta, A. Barbier, G. Renaud, Y. Samson and M. Noblet, *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 283-290 (1999).
- [27] S. Stanescu, Thèse «*Elaboration, caractérisation et magnétisme de couches de NiO(111) sur Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Cu(111)*» , Université Louis Pasteur, Strasbourg 1, 2002
- [28] S. Stanescu, C. Boeglin, A. Barbier, J.-P. Deville, *Phys. Rev. B* **67** 35419 (2003)
- [29] A. Barbier, S. Stanescu, C. Boeglin, J.-P. Deville, *Phys. Rev. Lett.* **XXX** (2003)

## **Chapitre II - Vannes de spin épitaxiées sur NiO(111)**

Les résultats présentés dans ce chapitre se réfèrent à des travaux que j'ai initiés et encadrés dans la période 1997 – 2000 [1, 2, 3, 4]. Il s'agissait de développer une approche de recherche fondamentale quant à la compréhension du phénomène de couplage d'échange magnétique qui est à la base du fonctionnement des capteurs de type « vannes de spin ». Les résultats disponibles dans la littérature montraient de fortes divergences quant aux caractéristiques magnétiques entre différents auteurs ; un rôle important de la microstructure pouvait être soupçonné. Nous avons privilégié une approche permettant de fabriquer des structures modèles, pour lesquelles la structure est parfaitement définie, au détriment d'une optimisation de la magnétorésistance qui suppose des moyens de production de masse par pulvérisation cathodique. L'enjeu était de relier les propriétés magnétiques aux caractéristiques structurales.

Dans le cadre de ces études la diffraction de surface des rayons X a été intensivement utilisée comme méthode de caractérisation. Toutes les études structurales de ce type ont été réalisées sur l'expérience SUV de la ligne BM32 à l'ESRF [5 (disponible en annexe 2)]. La mise au point [6] d'un système de cache de source d'évaporation piloté par le logiciel de commande de l'instrument a permis les évaporations d'alliages par épitaxie par jets moléculaires à partir de cellules contenant les métaux purs. De manière complémentaire de nombreuses études en laboratoire ont été indispensables : les études en champ proche et les mesures des propriétés magnétiques des interfaces ont été réalisées au laboratoire « nanostructures et magnétisme » du SP2M et les études de microscopie électronique au groupe « microscopie électronique » du SP2M. La combinaison de toutes ces techniques, appliquées aux mêmes interfaces, a permis de dégager une compréhension satisfaisante de nos interfaces.

Pour mener à bien ces études, il a fallu déterminer les modes de croissance et les caractéristiques structurales de plusieurs interfaces FM/NiO(111) (FM= Co [7], Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> [8, 9] et Co<sub>30</sub>Fe<sub>70</sub> [10]), en fonction de la température de croissance. Les propriétés magnétiques ont été mesurées pour toutes les interfaces afin de dégager les conditions de réalisation de vannes de spin complètes [10, 11]. Les références 7, 9, 10 et 11 sont données en annexe 2 ainsi qu'un chapitre d'ouvrage décrivant certains des aspects discutés dans cette partie [12].

## 1. Introduction de la problématique

Le développement des technologies numériques dans la société actuelle impose des capacités de stockage de l'information de plus en plus importantes. Les média magnétiques (disques durs, bandes magnétiques...) sont très populaires à cause de leur grande fiabilité et de leur faible coût de production. Le développement de l'électronique de spin repose sur des hétérostructures dont le fonctionnement est fondé sur les phénomènes de magnétorésistance géante (GMR) [13] et de magnétorésistance tunnel (TMR) [14, 15, 16] : deux couches ferromagnétiques (FM) sont découplées par insertion d'une couche non magnétique (NM) séparatrice (métallique pour la GMR, isolante pour la TMR).

La variation de la résistance électrique lorsque l'orientation relative des aimantations des deux couches FM, de champs de retournement différents, varie du fait de l'application d'un champ magnétique extérieur peut être exploitée dans des capteurs de champ magnétique. L'amplitude maximale de l'effet et la gamme de mesure restent modestes si l'on emploie des matériaux ferromagnétiques de différente nature ou si on utilise des couches magnétiques d'épaisseurs différentes. L'effet peut être amélioré [17] et amplifié si on piège l'aimantation d'une des deux couches ferromagnétiques par l'adjonction d'une couche antiferromagnétique (AF) grâce à l'anisotropie d'échange observée pour la première fois par Meiklejohn en 1956 [18]. Le couple FM/AF se caractérise par des propriétés magnétiques nouvelles liées à la simple présence de l'interface. En dessous de la température de Néel de l'AF les principales modifications sont un décalage du cycle d'hystérésis qui n'est plus centré sur l'origine et un renforcement du champ coercitif de la couche FM. Depuis sa découverte, plusieurs modèles ont tenté d'expliquer ce phénomène. Dans le plus ancien, Meiklejohn [19] considère l'AF comme spectateur lors de la rotation de l'aimantation dans le FM, il permet de rendre compte de l'existence du champ d'échange mais avec des valeurs théoriques bien supérieures aux valeurs mesurées expérimentalement. Mauri [20] a introduit un rôle actif de l'AF par la formation de parois de domaines dans ce dernier lors de la rotation de l'aimantation de la couche FM et considère la compétition entre l'énergie de couplage d'interface  $J_{int}$  et l'anisotropie de l'AF ; l'ordre de grandeur des champs d'échange calculés est correct mais l'augmentation du champ coercitif n'est pas discutée. Malozemoff [21] considère en plus un couplage interfacial aléatoire et prend en compte la rugosité d'interface. L'augmentation du champ coercitif n'a été abordée théoriquement que très récemment et des lois d'évolution de la coercitivité en fonction de la température ou de l'épaisseur de la couche FM ont été proposées [26]. La compréhension du phénomène de couplage d'échange à l'échelle

microscopique reste un domaine ouvert même si on peut considérer que l'essentiel des comportements expérimentaux peut être décrit à présent.

L'empilement FM/NM/FM/AF définit la structure « vanne de spin » dont la résistance sera plus ou moins grande en fonction du champ magnétique extérieur appliqué. Du fait de leur bonne tenue à la corrosion et à l'oxydation, les oxydes antiferromagnétiques sont de bons candidats pour l'élaboration de vannes de spin de grande durée de vie. Nos études sur les surfaces polaires de la série NiO, MnO et CoO (chapitre I) ont montré que le NiO(111) était le meilleur substrat possible pour une approche fondamentale.

Il peut être utile de rappeler quelques unes des propriétés électroniques et magnétiques de NiO.

A cause de la symétrie cubique imposée par les atomes d'oxygène la configuration électronique de NiO, telle qu'elle est décrite par le modèle du champ cristallin, est  $t_{2g}^6 e_g^2$  ; c'est un singulet et le moment orbital des atomes de nickel est bloqué par l'environnement cristallin. Pour NiO les configurations haut-spin et bas-spin sont identiques.

Dans le monoxyde de nickel isolant la couche 3d des cations n'est pas entièrement remplie et un antiferromagnétisme de type II se développe à des températures inférieures à la température de Néel ( $T_N = 523$  K). Les plans ferromagnétiques (111) sont couplés antiferromagnétiquement entre eux à cause du couplage de super-échange entre les deuxièmes plus proches voisins *via* les orbitales *p* de l'oxygène [22] (Figure II-1). La structure magnétique est donc caractérisée par un vecteur de propagation  $\mathbf{q} = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ .

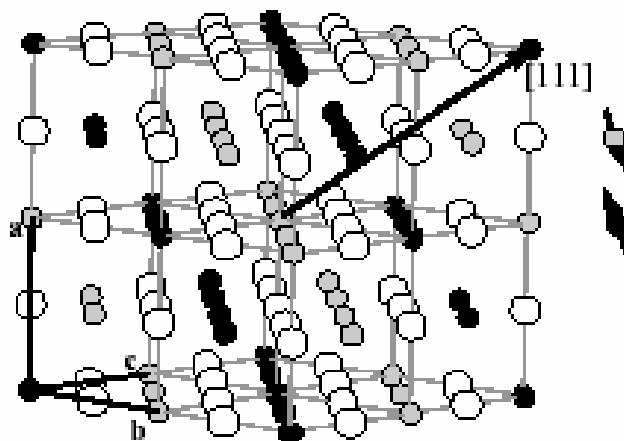


Figure II-1 : Structure chimique et magnétique de NiO(111). Les cercles blancs représentent les atomes d'oxygène et les cercles gris et noir des cations adoptant respectivement deux orientations de spin différentes.



Dans la symétrie cubique, 4 directions de propagation sont possibles et constituent les domaines  $T$  (ou  $K$  selon les auteurs). Pour NiO la structure magnétique est colinéaire et l'ordre magnétique peut être décrit par un seul domaine  $T$ . En exerçant une contrainte uniaxiale selon une des directions  $[111]$  on peut briser la symétrie et sélectionner un seul domaine  $T$ . Les spins s'alignent perpendiculairement au vecteur  $\mathbf{q}$  selon les 3 directions  $[11\bar{2}]$  et définissent 3 domaines  $S$  dans le plan (111) [23]. A cause de la magnétostriction la structure devient légèrement rhomboédrique pour NiO avec une contraction normale aux plans ferromagnétiques avec une inclinaison de  $0.1^\circ$  de l'axe principal [24].

Parmi les monoxydes de métaux de transition  $3d$  le NiO(111) était le plus prometteur pour réaliser des vannes de spin modèles car il n'est pas contaminé par d'autres états d'oxydation, les surfaces peuvent être préparées adéquatement. Des vannes de spin à base de couches de NiO pulvérisé avaient été décrites dans la littérature [25], la température de Néel de NiO est raisonnablement plus élevée que la température ambiante mais aussi nettement plus faible que la température de Curie de la majorité des métaux ferromagnétiques et l'orientation NiO(111) présente une moindre dégénérescence de domaines antiferromagnétiques.

## **2. Couches métalliques sur NiO(111)**

Avant de construire des vannes de spin complètes, il faut considérer le mode de croissance des couches FM que l'on veut utiliser. Pour qu'une vanne de spin fonctionne convenablement il est nécessaire d'obtenir des couches continues sans ponts de diffusion. La mise au point de substrats adéquats a été décrite au chapitre I.

### **2.1. Mode de croissance**

Les modes de croissance du Co, du  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (permalloy, Py) et du  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{70}$  ont été déterminés. Le Co et le Py sont des matériaux très utilisés pour l'élaboration d'hétérostructures magnétiques. Le premier sert généralement de couche piégée à cause de sa coercivité naturellement élevée et le second de couche libre à cause de sa grande perméabilité magnétique assurant un alignement de l'aimantation dans un champ magnétique extérieur de faible intensité. Je vais d'abord décrire les similitudes entre les différentes études avant d'aborder les propriétés spécifiques à chaque interface.

Toutes les couches déposées à température ambiante par épitaxie par jets moléculaires (EJM) se sont avérées fortement polycristallines (Figure II-2). La recristallisation par recuit à

haute température s'avère très peu efficace contrairement à des dépôts où le substrat est maintenu à des températures au moins supérieures à 200 °C.

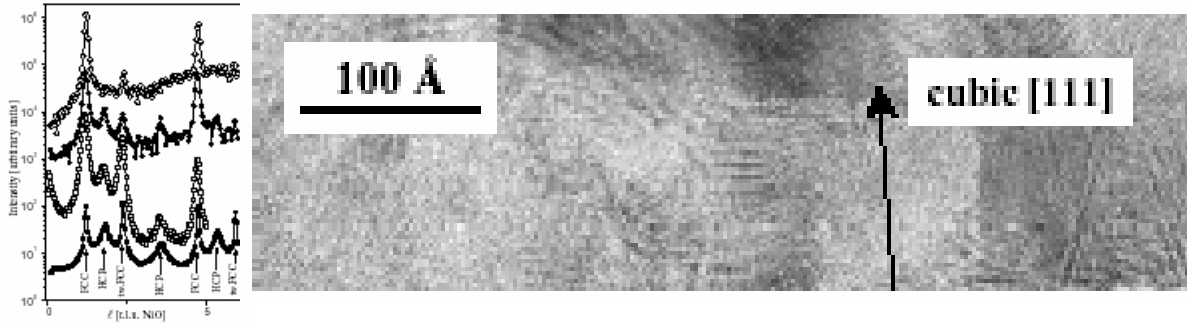


Figure II-2 : (Gauche) Tige de diffraction (10l) pour (de bas vers le haut) 200 Å de Co déposé à température ambiante sur NiO(111) et recuit à 970 K pendant 45 min, 25 Å de Co déposé avec le substrat maintenu à 600 K, 200 Å de Co déposé à 730 K et 200 Å de Co déposé à 800 K. (Droite) Image de microscopie électronique à haute résolution sur une couche de 200 Å de Py déposée à température ambiante, la couche est polycristalline.

La qualité du recouvrement de la surface de NiO(111) a pu être suivie, pendant la croissance, par la disparition du signal de la reconstruction du NiO(111). Le Co adopte un mode de croissance fortement tri-dimensionnel (Figure II-3) quelque soit la température de dépôt alors que les alliages contenant du Fe deviennent rapidement bi-dimensionnels. La croissance par îlots du Co sur NiO(111) a pu être quantifiée par des expériences de diffusion aux petits angles des rayons X et par AFM [12]. La percolation des îlots de Co n'intervient que pour des dépôts d'une épaisseur supérieure à 300 Å.

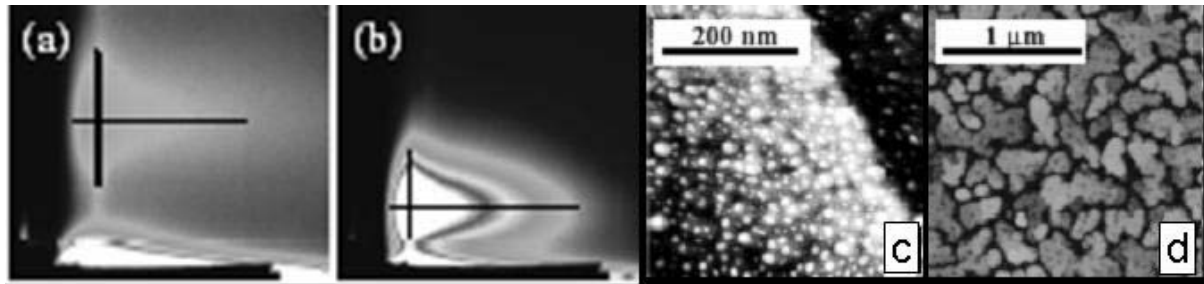


Figure II-3 : (a – b) Images sur une caméra CCD de l'espace réciproque aux petits angles pour des dépôts de Co de 3 et 15 Å respectivement lors d'une croissance à une température de substrat de 600 K. (c – d) Images AFM des îlots de Co formés lors de dépôts de 20 Å et 200 Å respectivement pour une température de croissance de 570 K.

La plus grande enthalpie de formation de NiO comparée à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  explique bien l'effet bénéfique, en terme de mouillage, de l'adjonction de Fe dans les alliages [10]. Cependant ajouté en grande quantité comme dans le  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{70}$  la structure sera cubique centrée et la formation de nombreux joints de grains se fait au détriment d'une morphologie lisse [10].

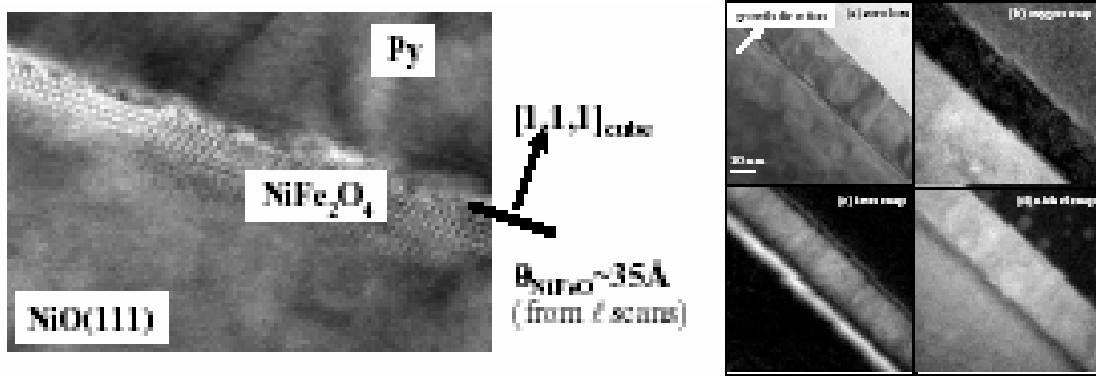


Figure II-4 : Analyse chimique et structurale d'une interface diffuse de Py/NiO(111) obtenue après un recuit à 770 K pendant 30 minutes d'un dépôt de 20 nm de Py. (Gauche) Image de microscopie à haute résolution montrant la présence d'une structure spinelle à l'interface. (Droite) Images de microscopie électronique à filtrage d'énergie aux seuils de l'O, du Ni et du Fe. Le substrat se trouve en bas à gauche.

A des températures de croissance ou de recuit dépassant 280°C les interfaces à base de Fe deviennent réactives et une couche interfaciale de type spinelle se forme par diffusion du Fe dans la matrice de NiO [9], de plus l'interface devient rugueuse (Figure II-4). Les couches de Py déposées autour de 250°C présentent les propriétés les plus intéressantes dans un contexte d'élaboration de vanne de spin épitaxiées.

## 2.2. Propriétés magnétiques.

Les propriétés magnétiques ont été mesurées par VSM (Vibrating Sample Magnetometry) et MOKE (Magneto-Optical Kerr Effect) sur les couches réalisées pendant les études de diffraction de surface des rayons X assurant ainsi une bonne connaissance de la structure. Tous les échantillons, pour toutes les couches ferromagnétiques considérées, présentent une très forte augmentation (un ordre de grandeur) du champ coercitif indiquant de très fortes énergies d'interface. Le champ d'échange (décalage du cycle) n'apparaît qu'à basse température (<150 K) après recuit des échantillons au-delà de la température de Néel de NiO dans un champ externe saturant.

La propriété la plus remarquable de ces films est le comportement proportionnel de la valeur du champ coercitif avec l'inverse de l'épaisseur du film. Cette loi s'interprète mieux pour le Py car l'épaisseur n'a pas besoin d'être corrigée à cause de la morphologie (Figure II-5). Ce type de comportement, pour des interfaces présentant du couplage d'échange, peut se comprendre à l'aide du modèle proposé récemment par Stiles et Michael [26]. Le champ coercitif augmente dans la couche piégée à cause de la dissipation d'énergie liée aux mouvements irréversibles des parois de domaines du NiO, qui sont entraînées par la couche

piégée, pendant la rotation de l'aimantation du matériau ferromagnétique. Lorsque la couche ferromagnétique est polycristalline cet effet est réduit à cause du couplage magnétique entre les grains ferromagnétiques. Il est intéressant de noter que les observations magnétiques et structurales sont concordantes ici : la température d'apparition du champ d'échange est compatible avec la taille des terrasses mesurées en AFM (Atomic Force Microscopy) et un modèle de marche au hasard pour l'aimantation dans les domaines antiferromagnétiques tel que l'a proposé Malozemoff [21]. De plus l'énergie des parois de domaines obtenue à partir de nos mesures est proche des valeurs mesurées à partir de la susceptibilité magnétique [10].

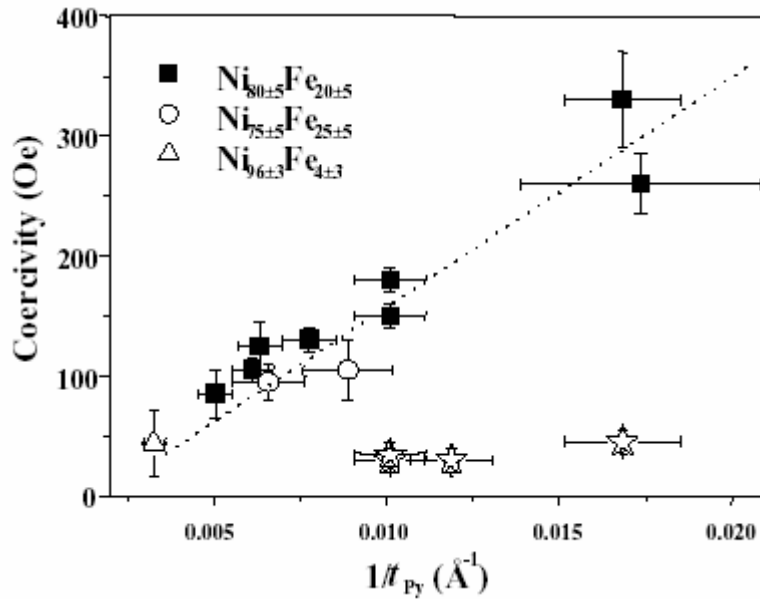


Figure II-5 : Evolution du champ coercitif en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la couche de Py pour des interfaces de type Py/NiO(111). Les étoiles indiquent la valeur du champ coercitif pour des couches libres dans les vannes de spin Py/Cu/Py/NiO(111) (voir Chapitre II - 3. ).

L'énergie magnétique interfaciale des échantillons Py/NiO(111) monocristallins est comparable à celle de couches de Co obtenues par pulvérisation cathodique. Il s'ensuit qu'en terme de couplage d'échange les couches de Py/NiO épitaxiées sont magnétiquement aussi dures que des couches de Co/NiO pulvérisées.

### 3. Vannes de spin épitaxiées sur NiO(111)

L'augmentation du champ coercitif, tout comme le champ d'anisotropie d'échange, peut être exploitée pour générer des vannes de spin fonctionnelles. Les caractéristiques de GMR seront symétriques en fonction de l'orientation du champ extérieur. Une telle vanne de spin est un bon capteur magnétique mais ne pourra pas différentier des orientations de champ.

Des vannes de spin ont été réalisées à partir des trois alliages étudiés pour la couche piégée. La couche séparatrice était toujours réalisée en Cu et la couche sensible généralement en Py. La couche protectrice était toujours constituée d'Au. Des couches piégées polycristallines ne conviennent pas à cause de l'épitaxie préférentielle du Cu sur les grains (111) [11]. Les croissances des couches piégées ont été réalisées autour de 250°C et toutes les autres couches ont été déposées à température ambiante.

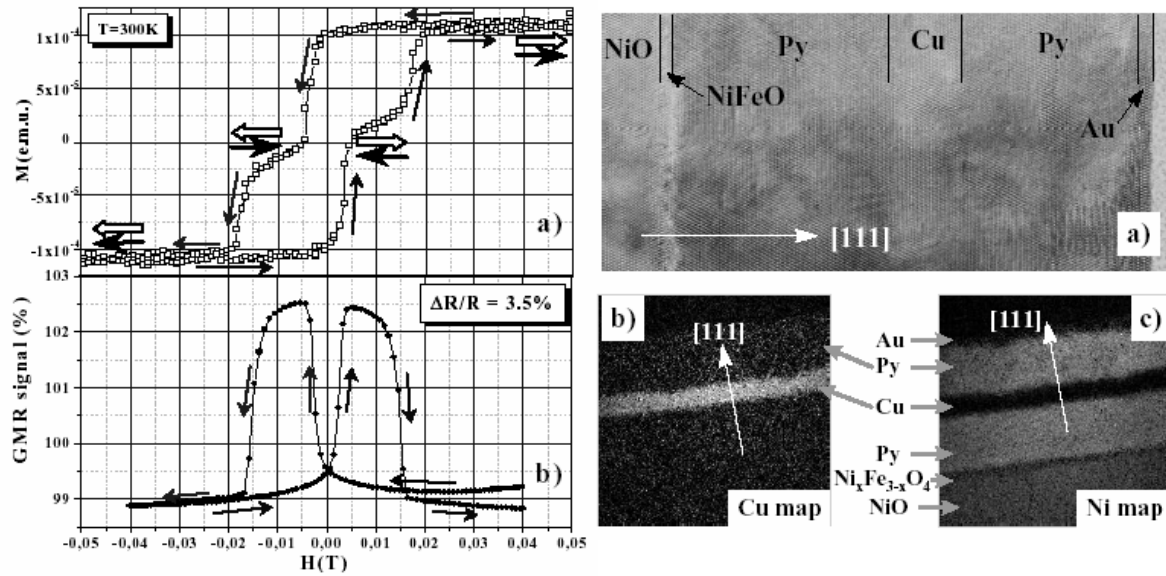


Figure II-6 : Propriétés d'une vanne de spin épitaxiale Au(2.5 nm)/Py(10 nm)/Cu(5 nm)/Py(10 nm)/NiO(111). (Gauche – a) Mesure par VSM à température ambiante, les cycles des couches de Py piégées et libres se distinguent parfaitement. La flèche horizontale noire indique l'orientation de l'aimantation de la couche piégée, la flèche blanche l'orientation de l'aimantation de la couche libre. (Gauche – b) Mesure de la GMR. (Droite – a) Image de la structure par microscopie électronique à haute résolution, (b – c) image en microscopie électronique filtrée en énergie aux seuils du Cu et du Ni respectivement.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des structures utilisant du Py pour la couche magnétiquement dure ou piégée et pour la couche sensible. Des GMR de l'ordre de 3.5% sont obtenues facilement pour des vannes de spin ne présentant aucun défaut structural et pas de ponts de diffusion (Figure II-6). Compte tenu des épaisseurs utilisées (10 nm et plus) les valeurs de GMR sont importantes.

Ces vannes de spin modèles ont permis d'analyser individuellement certains effets : il en ressort que la diffusion interfaciale du Fe dans le NiO détériore la GMR probablement à cause de l'augmentation de la rugosité de l'interface, un bombardement ionique à l'oxygène du NiO avant dépôt améliore la GMR, une fine couche de mouillage (0.8 nm) de  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{70}$  est à même d'améliorer la croissance d'une couche additionnelle de Co et est favorable à la GMR [10]. Il est intéressant de noter, qu'à température ambiante ces vannes de spin modèles ont une

réponse quasi-isotrope (dans le plan) par rapport au champ extérieur et qu'aucun traitement thermique n'est nécessaire pour établir ce type de couplage d'échange.

#### **4. Conclusions**

Nous avons montré qu'en utilisant de façon conjointe la diffraction et la diffusion des rayons X ainsi que les techniques de laboratoire pour analyser la microstructure et les propriétés magnétiques d'interfaces métal/oxyde à couplage d'échange FM/AF il est possible de déterminer les conditions de croissance de vanne de spin modèle épitaxiées. Nous avons aussi pu montrer que dans le cas de substrat NiO(111), qui ne présente presque pas d'anisotropie magnétique dans le plan, le couplage d'échange se manifeste essentiellement par une augmentation du champ coercitif de la couche piégée, à température ambiante, à cause des pertes d'énergie dans le substrat antiferromagnétique pendant la rotation de l'aimantation de la couche piégée. Il semblerait donc plus correct de considérer ici le matériau antiferromagnétique piégé par le ferromagnétique plutôt que l'inverse.

Ces études ont aussi permis de mieux caractériser la réactivité des interfaces FM/NiO(111), la diffusion commence à jouer un rôle important pour des températures de dépôt et de recuit supérieures à 250° C.

## Chapitre II - références

- [1] C. Mocuta, Thèse « *Croissance, structure et magnétisme de films métalliques supportés par des oxydes polaires* », Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 2000.
- [2] S. Lafaye, Stage de DEA, « *Elaboration et caractérisation de vannes de spin épitaxiées* », Université Louis Pasteur, Strasbourg 1, 1999.
- [3] M. Panabière, Stage de fin d'études (3<sup>ème</sup> année) « *Elaboration, caractérisations structurale et magnétique d'interfaces métal/oxyde NiO(111). Vannes de spin à base de CoFe.* ». Institut Scientifique des Sciences et Techniques de Grenoble (2000).
- [4] M. Panabière, DRT (Diplôme de Recherche Technologique) « *Développement d'un matériau GMR de type spin-valve* », Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2001) et société ALDITECH (Grenoble).
- [5] R. Baudoin-Savois, G. Renaud, M. De Santis, A. Barbier, O. Robach, P. Taunier, P. Jeantet, O. Ulrich, J.P. Roux, M.C. Saint-Lager, A. Barski, O. Geaymond, G. Berard, P. Dolle, M. Noblet and A. Mougin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research : Beam Interactions with Materials & Atoms* **149**, 213 (1999).
- [6] C. Menthonnex, Stage 2<sup>ème</sup> année IUT de mesures physiques « *Automatisation de caches de sources d'épitaxie* ». Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (1999).
- [7] C. Mocuta, A. Barbier, G. Renaud and B. Dieny, *Thin Solid Films* **336**, 160 (1999).
- [8] G. Renaud, A. Barbier and C. Mocuta, *MRS conference proceedings*, **562**, 165 (1999).
- [9] P. Bayle-Guillemaud, A. Barbier and C. Mocuta, *Ultramicroscopy* **88**, 99 (2001).
- [10] C. Mocuta, A. Barbier, S. Lafaye, P. Bayle-Guillemaud, M. Panabière, *Phys. Rev. B*, **sous presse - (2003)**.
- [11] C. Mocuta, A. Barbier, S. Lafaye, P. Bayle-Guillemaud, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (2000)
- [12] A. Barbier, C. Mocuta and G. Renaud, in *Thin film handbook*, edited by H. S. Nalwa (Academic Press, New York, 2001), Vol. 2 Chap. 11, p. 527.
- [13] M.N. Baibich et al., *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2472
- [14] J.S. Moodera et al., *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 3273
- [15] Y. Ando, H. Kameda, H. Kubota and T. Miyazaki, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 5206
- [16] C.H. Shang, G.P. Berera and J.S. Moodera, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 605
- [17] B. Dieny and al., *Phys. Rev.* **B43** (1991) 1297
- [18] W.H. Meiklejohn, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1328
- [19] W.H. Meiklejohn, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1328
- [20] D. Mauri et al., *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 3047
- [21] A.P. Malozemoff, *Phys. Rev.* **B35** (1987) 3679
- [22] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950)
- [23] J. Baruchel et al. *Philos. Mag.* **B43**, 853 (1981)
- [24] H. Shaked et al. *Phys. Rev.* **B38**, 11901 (1988) ; M.D. Towler et al. *Phys. Rev. B* **50**, 5041 (1994)
- [25] M. J. Carey and A. E. Berkowitz, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3060 (1992).
- [26] M. D. Stiles, R. D. Michael, *Phys. Rev.* **B63**, 064405 (2001)

## Chapitre III - Modélisation et caractérisation de la croissance tridimensionnelle.

Le travail présenté ici s'est inscrit dans la suite de mon travail de thèse [1] effectuée au sein du GSI-IPCMS (1990 – 1993) où on trouvera une approche très élémentaire de ce qui deviendra le modèle de croissance généralisé [10] basée sur des notions développées préalablement dans ce laboratoire [5]. J'ai développé ce modèle entre 1993 et 1997 en tant que réflexion de fond de manière découplée de la construction de l'instrument SUV à l'ESRF qui représentait alors une forte activité d'instrumentation et d'accueil.

A la fin de ma thèse, le contexte scientifique semblait flou sur des notions comme le libre parcours moyen inélastique des électrons, la modélisation de la croissance tridimensionnelle et la capacité des spectroscopies à décrire de telles croissances. Dans le cadre d'une démarche personnelle il m'a semblé alors utile de réfléchir aux limites effectives si on se donnait un ensemble d'îlots construit atome par atome et ayant des formes proches de celles observées par les premières études en imagerie par champ proche. Une telle modélisation n'était alors pas disponible. Le modèle que j'ai développé est un *outil mathématique* qui permet de construire des assemblées d'îlots réalistes et d'en déduire les intensités spectroscopiques. Il a permis de répondre de façon précise à l'ensemble des questions que je me posais. L'importance des conséquences de cette réflexion m'a motivé à publier le modèle, l'article fondateur [10] est donné en Annexe 2. Le modèle a pu s'appliquer facilement aux questions relatives à la croissance de Ag sur MgO(001) alors étudié dans le laboratoire SP2M/IRS. Cet article d'application est aussi joint à l'annexe 2 [11].

### 1. Problématique

Jusqu'à la fin de années 80 les études de croissance visaient souvent à déterminer les conditions de croissance bidimensionnelle (mode de croissance Frank-Van-Der-Merwe [2]) pour un système donné. Les croissances 3D (modes de croissance Straski-Krastanov [3] ou Volmer-Weber [4]) étaient traitées par des modèles très simples issus de la croissance bidimensionnelle, menant à des descriptions souvent qualitatives à partir de méthodes relativement détournées comme l'analyse des intensités de raies spectroscopiques [5]. Les îlots étaient alors simplement décrits comme des parallélépipèdes déposés sur les surfaces [6,7] ou par une approche consistant à considérer la croissance de plusieurs couches simultanément [8]. D'un autre côté, les modèles plus élaborés faisaient appel à des



simulations complexes de type Monte-Carlo qui ne rendaient pas aisée la comparaison des différents systèmes [9].

La dimensionnalité réduite permet d'exalter les phénomènes quantiques et mène à des propriétés physiques originales. La mise en évidence de telles propriétés et l'avènement des techniques d'imagerie en champ proche ont donné un regain d'intérêt pour les systèmes dont la croissance procède par formation d'agrégats. Dès lors, la maîtrise de la disposition et des tailles des agrégats est devenue un sujet d'étude important. Cependant, les incohérences entre les observations directes par imagerie en champ proche et les résultats obtenus par les méthodes précédentes ont rapidement menés à de nombreuses controverses. En particulier, la capacité des méthodes spectroscopiques à rendre compte de la croissance tridimensionnelle a été mise en doute.

Dans ce contexte il semblait important de pouvoir disposer d'un modèle permettant de rendre compte de la croissance tridimensionnelle d'une manière plus élaborée permettant en particulier de rendre compte des morphologies réelles et très variées observées par imagerie. Dans la première partie je vais décrire un tel modèle où les agrégats sont construits atome par atome. Dans la seconde partie je vais donner quelques applications qui montreront que les méthodes spectroscopiques sont parfaitement à même de rendre compte de croissances 3D. Cependant le champ des conclusions possibles à partir de telles méthodes s'avère alors limité si les études ne sont pas complétées par des données structurales et morphologiques.

## **2. Modèle de description d'interfaces généralisé**

Le modèle a été décrit de façon très complète en [10] et je ne reprends ici que ses caractéristiques essentielles.

Le modèle a été conçu de manière à pouvoir fournir un grand nombre de morphologies avec un nombre minimal de paramètres afin de permettre des procédures d'ajustement dans des temps de calcul réalistes. Le formalisme, quant à lui, est suffisamment simple pour permettre un traitement analytique complet des intensités obtenues par les méthodes spectroscopiques et structurales. Il permet ainsi d'intégrer des données de diverses origines ou de diverses techniques de façon cohérente et quantitative de manière complémentaire.

Pour cette modélisation on considère qu'il existe une forme d'îlot générique dans laquelle s'inscrivent les plans atomiques successifs qui sont indexés par un indice  $p$  avec  $p=1$  pour le plan supérieur ayant des atomes (Figure III-1) et  $p=p_{max}$  pour le dernier plan ayant des atomes.

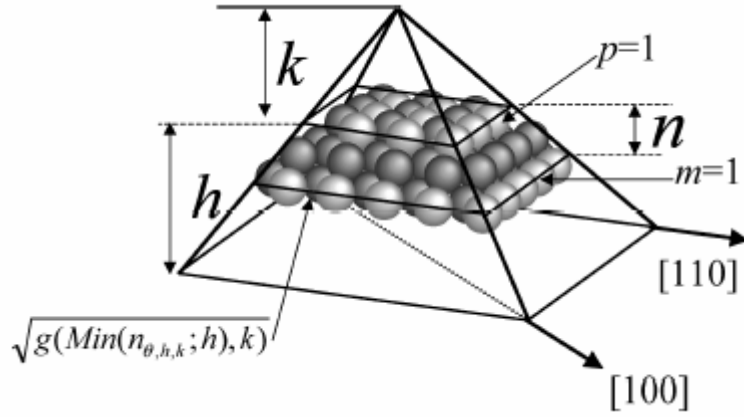


Figure III-1 : Représentation schématisée de l'empilement de plans pris en compte dans le modèle généralisé de description d'interfaces pour une forme générique pyramidale tronquée.

La croissance est caractérisée, pour une épaisseur  $\theta$  (exprimée en monocouches), par :

- Une valeur  $h$  de l'indice  $p$  tel que la croissance latérale s'arrête,  $h$  est lié à la densité d'îlots.
- La répulsion des îlots peut être prise en compte par une fraction  $\varepsilon$  de surface qui ne peut recevoir d'atomes.
- Le nombre de plans  $k$  tronqués à partir du sommet.
- L'indice  $m=1$  définit le premier plan ayant des atomes.
- Le nombre de plan  $n_{\theta,h,k}$  effectivement présents dans l'îlot sous les  $k$  plans manquants.
- Un nombre d'atomes  $q_{\theta,h,k}$  restant après la complétion d'une situation à  $n_{\theta,h,k}$  plans complets et insuffisant pour créer la situation à  $n_{\theta,h,k} + 1$  plans complets. Les  $q_{\theta,h,k}$  atomes sont distribués statistiquement sur chaque plan proportionnellement au nombre d'atomes que ce plan doit recevoir pour obtenir la situation à  $n_{\theta,h,k} + 1$  plans complets (Figure III-2).

Pour une forme d'îlot donnée il existe une fonction  $g(p)$  qui renvoie le nombre d'atomes dans le plan d'indice  $p$ , pour  $p > 0$  ;  $g(p)$  représentera la quantité de matière dans le niveau  $p$  et  $g(p_{max})/g(h)$  donne directement le recouvrement de la surface. Enfin la somme des  $g(p)$  est le nombre d'atomes présents dans l'îlot et  $\sum g(p)/g(h)$  correspond au nombre de monocouches  $\Theta$  déposées.

Il est facile de montrer que  $\Theta$  est lié à la fonction  $g$  par :

$$\Theta = (1 - \varepsilon) \left\{ \left( \sum_{p=1}^{\text{Min}(h;n)} \frac{g(p)}{g(h)} \right) + \frac{q}{g(h)} + [\text{Max}(n; h) - h] \right\} \quad (1)$$

Toutefois, ce sont  $n(\Theta)$  et  $q(\Theta)$  qui définissent la morphologie et l'équation (1) doit être inversée. Cela peut se faire analytiquement si on définit la fonction  $s(n) = \sum_p g(p)$ , l'épaisseur réduite  $\theta = \Theta/(1 - \varepsilon)$  et si  $n_s$ , la racine de  $n_s = s^{-1}(\theta \cdot g(h))$ , existe. Et si  $H(x)$  est la fonction marche de Heaviside, on peut écrire :

$$n(\theta) = \text{Int}(n_s) [1 - H(\text{Int}(n_s) - h)] + \left[ \text{Int} \left\{ \theta - \frac{s(h)}{g(h)} \right\} + h \right] \cdot H[\text{Int}(n_s) - h] \quad (2a)$$

$$q(\theta) = g(h) \cdot \text{Frac} \left[ \theta - \frac{s[\text{Min}(\text{Int}(n_s); h)]}{g(h)} \right] \quad (2b)$$

et on obtient une relation **biunivoque** entre l'épaisseur déposée et la morphologie. Dans ces conditions une seule morphologie pourra être construite à partir d'une épaisseur de matière donnée. Les paramètres seront : la forme générique des îlots, la densité (et donc  $h$ ) et le rapport d'aspect des îlots (et donc  $k$ ). Ces paramètres ne pourront être déterminés convenablement que si diverses techniques sont utilisées pour définir la morphologie et la structure des agrégats à chaque épaisseur.

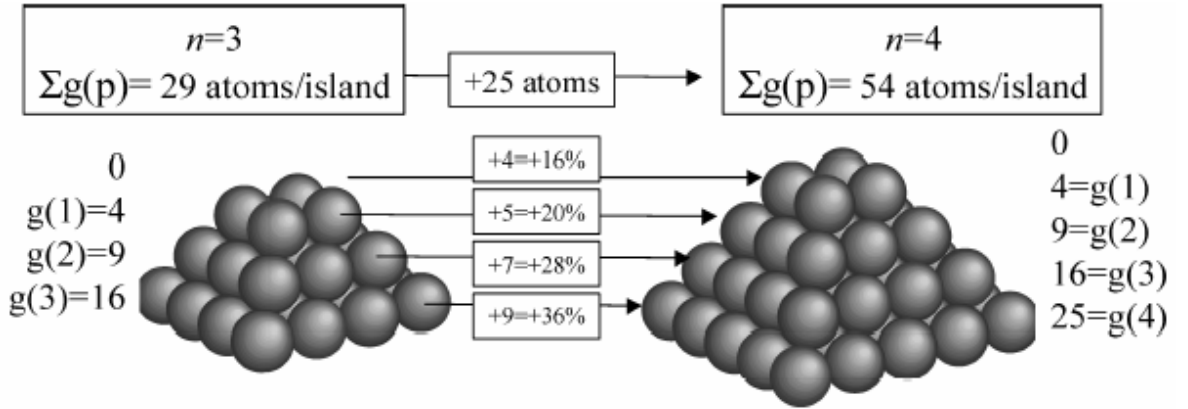


Figure III-2 : Exemple de construction d'une pyramide du réseau cubique à face centrée de facettes (111) reposant sur une face (100) avec le modèle généralisé. Dans cet exemple  $g(p+k)=(p+k)^2$  et le premier plan est tronqué ( $k=1$ ). Les colonnes à l'extrême gauche et droite donnent le nombre d'atomes présents dans chaque plan pour  $n=3$  et  $n=4$  respectivement. Pour passer d'une étape  $n=3$  à une étape  $n=4$  l'îlot doit recevoir  $q=25$  atomes. Dans les situations intermédiaires, où l'on ajoutera moins de 25 atomes, chaque plan recevra un nombre d'atomes proportionnel à la fraction d'atome nécessaire pour l'étape complète (colonne du milieu) et l'indice  $n$  restera égal à 3. Cette procédure permet un passage continu entre les étapes. Le nombre de couche dépend de la fonction génératrice  $g$  et doit être recalculé à chaque épaisseur.

La Figure III-2 illustre la façon dont les îlots sont construits en fonction du nombre d'atomes à placer. La solution analytique pour  $n(\theta)$  et  $q(\theta)$  a été donnée pour les principales

symétries possibles [10,11], de même que le calcul des intensités spectroscopiques à partir de ce formalisme [10]. L'évaluation des paramètres structuraux disponibles lors d'expériences de diffusion aux petits angles a été déterminée plus récemment [11]. L'ajout d'une distribution de tailles ou de morphologie s'obtient très simplement par une combinaison linéaire de modèles paramétrés individuellement.

### **3. Applications du modèle**

Le modèle décrit ci-dessus a permis de clarifier nettement un ensemble d'idées reçues qui étaient admises pour l'évaluation de la croissance par l'analyse de l'évolution des raies spectroscopiques. Citons par exemple :

- L'observation d'une seule brisure dans la décroissance de l'intensité spectroscopique du substrat en fonction de l'épaisseur déposée ne peut être attribuée à un mode de croissance couche par couche. Une telle conclusion nécessite des brisures successives équidistantes en quantité de matière déposée.
- Une décroissance exponentielle sans brisure n'indique pas forcément un mode de croissance proche d'un mode couche par couche.
- L'étape initiale 2D de la croissance, souvent appelé pseudo-2D, est intrinsèquement liée à la croissance d'îlots dans la phase initiale de nucléation.
- Les libres parcours moyens inélastiques des électrons ne dérivent pas d'une courbe universelle mais doivent être affinés.

L'examen des controverses du passé, à la lumière des conclusions de ce modèle montre que bien souvent les interprétations issues des données spectroscopiques étaient trop limitées comme pour les systèmes Co/Cu(111) et Co/Cu(100) dont la croissance a été initialement interprétée comme 2D [12] pour constater son caractère 3D (avec une forte densité d'îlots) à partir d'études STM quelques années plus tard [13]. Le modèle présenté ici permet de différencier ces deux modes de croissances.

L'analyse de données aux petits angles sur le système Ag/MgO(001) combinée avec des données obtenues par photo-émission [11] a permis de montrer que le modèle est à même de distinguer une croissance d'îlots homogènes et identiques d'une croissance en évolution en fonction de l'épaisseur déposée. Ainsi une loi d'évolution de la densité des îlots en fonction de l'épaisseur de type  $\rho = (a \cdot \theta + b)^{-2}$ , où  $a$  et  $b$  sont des constantes, a pu être déterminée.

D'autre part l'ensemble de la croissance a pu être quantifiée de manière à rendre compte de toutes les observations disponibles.

Une des grandes qualités de ce modèle est de donner en quelques paramètres pertinents une vue d'ensemble sur les modes de croissance 3D. On peut alors facilement comparer différents modes de croissance sur une base chiffrée ou vérifier la cohérence entre des études menées avec diverses techniques.

#### **4. Conclusions**

Le modèle de description de la croissance 3D présenté ici a montré de grandes potentialités dans la compréhension de la croissance d'agrégats. Il a permis de mieux situer les limites entre une description qualitative et quantitative. Il ressort aussi de cette modélisation qu'une étude de croissance, pour être complète, doit nécessairement inclure des études structurales, morphologiques et d'évolution en fonction de l'épaisseur. C'est cette stratégie que je me suis efforcé de mettre en œuvre dans mes études depuis 1997. Le formalisme est bien adapté à la croissance 3D et permet de traiter des modes de croissance très variés en très peu de paramètres ce qui n'était pas *a priori* évident au vue de la richesse des modes de croissance 3D. Cette modélisation a un grand potentiel en tant qu'outil de description et devrait être amené à jouer ce rôle à l'avenir.

## Chapitre III - références

---

- [1] A. Barbier, Thèse « *Structure cristallographique, électronique et magnétisme de dépôts de platine sur du cobalt (hcp) monocristallin et de sandwiches Co/Pt/Co(hcp)* », Université Louis Pasteur, Strasbourg 1 (1993).
- [2] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. London* **A198**, 205 (1949); **A200**, 125 (1949).
- [3] J. N. Stranski, L. Krastanov, *Ber. Akad. Wiss. Wien* **146**, 797 (1938).
- [4] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
- [5] J. Werckman, A. Mosser, J. P. Deville, *Analisis* **9**, 213 (1981)
- [6] T. F. Gallon, *Surf. Sci.* **17**, 485 (1969).
- [7] R. Weissmann, K. Müller, *Surf. Sci. Rep.* **1**, 251 (1981).
- [8] C. Argile, G. E. Rhead, *Surf. Sci. Rep.* **10**, 277 (1989).
- [9] K. H. Ernst, A. Ludviksson, R. Zhang, J. Yoshihara, C.T. Campbell, *Phys. Rev.* **B47**, 13782 (1993).
- [10] A. Barbier, *Surf. Sci.* **406**, 69–89 (1998).
- [11] A. Barbier, G. Renaud and J. Jupille, *Surf. Sci.* **454-456**, 979 (2000).
- [12] L. Gonzalez, R. Miranda, M. Salmeron, J.A. Verges, F. Yndurain, Phys. Miranda, M. Salmeron, J.A. Verges, F. Yndurain, *Phys. Rev.* **B24**, 3245 (1981) ; et T. Beier, H. Jahrreiss, D. Pescia, Th. Woike, W. Gudat, *Phys. Rev.* **B61**, 1875 (1988).
- [13] A. Schmid, “*Growth of epitaxial Co thin films on Cu(100) studied by STM*”, Thesis FU Berlin, 1991; J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, *Phys. Rev.* **B47**, 13043 (1993).



## **Chapitre IV - Diffraction de surface des rayons X résolue en polarisation – Une nouvelle technique pour sonder l'antiferromagnétisme en surface.**

Le présent chapitre est consacré à une nouvelle technique que je développe depuis les deux dernières années sur la ligne ID20 de l'ESRF. La présente description repose donc en grande partie sur des résultats démontrant la faisabilité et qui ne sont pas encore publiés et concerne la détermination de l'ordre antiferromagnétique en surface pour du NiO(111). Cependant cette approche a un très grand potentiel qui va au-delà de l'antiferromagnétisme en surface et ouvre un grand champ d'investigations possibles auquel je compte me consacrer à court et moyen terme.

### ***1. Introduction de la problématique***

Comme nous l'avons vu au chapitre II, la dissipation d'énergie dans un matériau antiferromagnétique lorsque des parois de domaine sont entraînées par un matériau ferromagnétique peut être importante et contribuer notablement au phénomène de couplage d'échange. Il semble difficile de progresser dans la compréhension expérimentale de ces phénomènes sans analyser le comportement antiferromagnétique au niveau des surfaces et des interfaces formées avec les matériaux ferromagnétiques.

De nombreuses techniques d'analyse ont été développées pour étudier le ferromagnétisme car l'aimantation totale a une valeur importante et peut être sondée facilement car elle interagit fortement avec l'hélicité des photons et avec les électrons. Les matériaux antiferromagnétiques sont justement caractérisés par une absence d'aimantation macroscopique : on ne peut donc appliquer les techniques développées pour les mesures sur les matériaux ferromagnétiques. Lorsque les propriétés volumiques sont concernées la diffusion des neutrons, qui interagissent avec le spin des atomes, est une méthode de choix. Malheureusement la section efficace est faible et des échantillons volumineux sont nécessaires ; analyser la surface des matériaux revient à limiter fortement la quantité de matière et les neutrons sont peu adaptés aux mesures sur les surfaces et interfaces antiferromagnétiques. De plus les neutrons sont sensibles à l'aimantation totale des atomes et ne permettent pas de différencier les contributions du moment orbital et du moment de spin.



Il est bien connu que les photons interagissent avec la charge des électrons, et donc la charge totale des atomes ; cette interaction est largement utilisée dans toutes les méthodes spectroscopiques et structurales. La diffraction n'est conditionnée que par la présence d'un ordre à grande distance avec une maille élémentaire d'une taille adaptée à la longueur d'onde des photons. D'autre part les photons présentent aussi une faible interaction avec les spins et donc avec l'ordre antiferromagnétique comme De Bergevin et Brunel l'ont montré initialement en 1972 [1] sur NiO. La diffraction des photons sur le réseau antiferromagnétique, associée à une analyse de polarisation, peut être utilisée pour déterminer la répartition des domaines antiferromagnétique, la structure électronique et pour séparer les contributions du spin et du moment orbital à la densité totale d'aimantation [2, 3 (joint en annexe 4)]. Si une telle diffraction est possible dans des conditions non résonantes (énergie de photon très différente d'un seuil d'absorption) on peut s'affranchir du grand nombre de phénomènes complexes qui se produisent à la résonance. C'est une telle technique que l'on va développer.

Grâce au flux intenses et à la brillance importante des synchrotrons de 3<sup>ème</sup> génération comme l'ESRF il semble raisonnable d'obtenir une diffraction des rayons X sur l'ordre antiferromagnétique en surface. Nous allons développer cette approche dans la partie suivante avant de décrire les perspectives qu'offre une telle technique.

## **2. Technique et développements instrumentaux.**

### **2.1. Fondements**

Il s'agit en fait de faire fusionner deux techniques assez récentes : la diffraction de surface des rayons X et la diffraction magnétique par analyse de polarisation. La diffraction de surface a été largement utilisée dans les travaux présentés au chapitre I et II et une présentation complète en a été faite dans le chapitre d'ouvrage donné en annexe 2. La sensibilité à la surface est obtenue en limitant la pénétration des rayons X grâce à l'angle d'incidence. Je ne détaillerai donc ici que la diffraction magnétique non résonante.

Au début des années 70 des travaux théoriques [4] et expérimentaux [1] pionniers ont montré la sensibilité des photons au magnétisme. Une quinzaine d'années plus tard Blume [5] a établi un formalisme plus complet qui rend compte plus globalement de la section efficace d'interaction des rayons X. Il prend en compte les termes d'interaction magnétique non résonants et résonants et la polarisation du faisceau incident et diffracté. L'interaction photon – électron est faible et peut être traité comme une perturbation de l'hamiltonien. La

probabilité de transition est donnée par la règle d'or de Fermi. Dans une base décrivant la polarisation linéaire du faisceau (Figure IV-1) défini par  $\sigma$  (perpendiculaire au plan de diffraction) et  $\pi$  (dans le plan de diffraction) et en se limitant aux processus de diffusion élastique et hors résonance on peut écrire l'amplitude de diffusion d'un atome.

$$f_{at} = f_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \vec{k}_f \cdot \vec{k}_i \end{bmatrix} - i \frac{\hbar \omega}{mc^2} \begin{bmatrix} S_2 \sin 2\theta & -2 \sin^2 \theta [(\cos \theta)(L_1 + S_1) - S_3 \sin \theta] \\ 2 \sin^2 \theta [(\cos \theta)(L_1 + S_1) + S_3 \sin \theta] & \sin 2\theta [2L_2 \sin^2 \theta + S_2] \end{bmatrix}$$

Le premier terme est le facteur de diffusion de Thomson ou plus simplement la diffusion due à la charge. Le second terme est le facteur de diffusion magnétique non résonant.

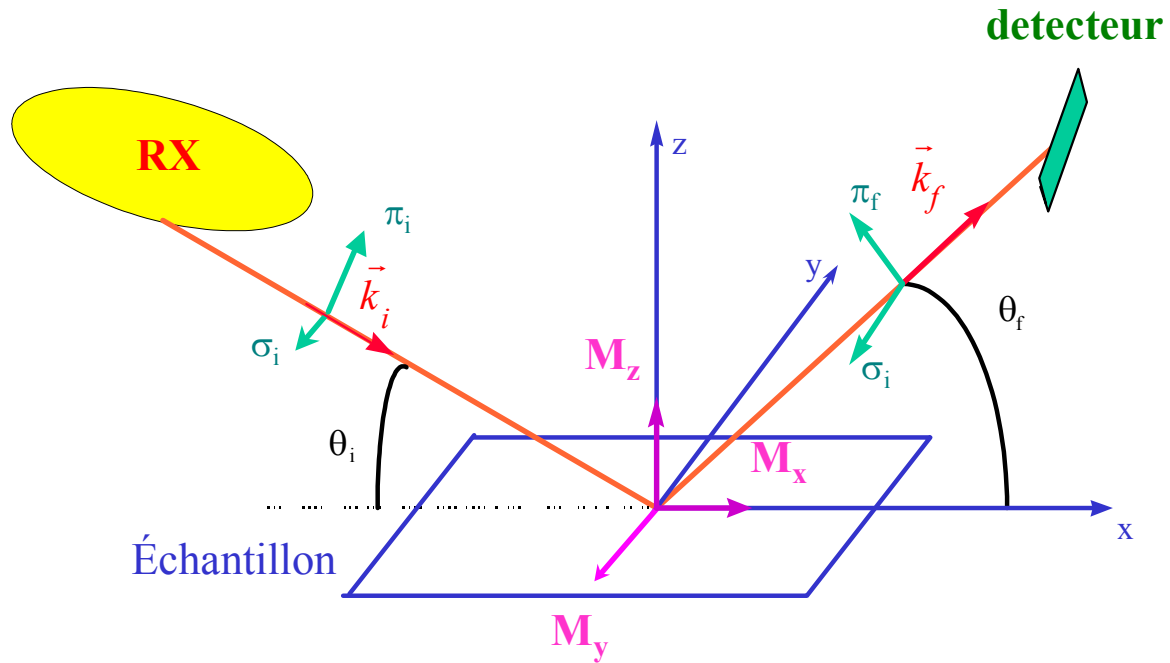


Figure IV-1 : Géométrie classique d'une expérience de diffraction magnétique des rayons X. L'aimantation a les composantes  $M_x$ ,  $M_y$  et  $M_z$ .

Il est important de noter que la diffusion de charge ne change pas la polarisation (termes nuls dans la première matrice) alors que la diffusion magnétique peut se faire par changement de polarisation  $\sigma \rightarrow \pi$  ou  $\pi \rightarrow \sigma$ . La diffraction de surface est une diffraction de charge. On peut tirer parti de cette spécificité pour différencier les signaux de surface de charge des signaux de surface d'origine magnétique. Sachant que la diffraction de surface est 6 ordres de grandeur plus faible en intensité que la diffraction du volume et que la diffraction magnétique est aussi 6 ordres de grandeur inférieure à la diffraction de volume, une diffraction de surface d'origine magnétique est environ 12 ordres de grandeurs plus faible que la diffraction de volume. Ce

constat requiert évidemment des sources de photons à très hauts flux. Pour un monocristal de NiO (de mosaïcité  $0.005^\circ$ ) on s'attend à des taux de comptage de l'ordre de 1 à 10 coups par seconde en incidence rasante sur la ligne ID20 de l'ESRF.

## 2.2. Mise en œuvre

Afin de mettre en œuvre cette technique on a modifié la géométrie du diffractomètre de la ligne ID20 de sorte qu'il corresponde à un diffractomètre d'analyse des surfaces de type 6 cercles (Figure IV-2). Ce diffractomètre, dédié à la diffraction magnétique, possédait déjà l'analyse de polarisation. Le cercle  $\eta$  permettant de gérer l'angle de l'ensemble cristal analyseur + détecteur a été introduit dans le logiciel de pilotage de sorte qu'une position dans l'espace réciproque est caractérisée par les indices de Miller et le canal d'analyse de polarisation en tout point.

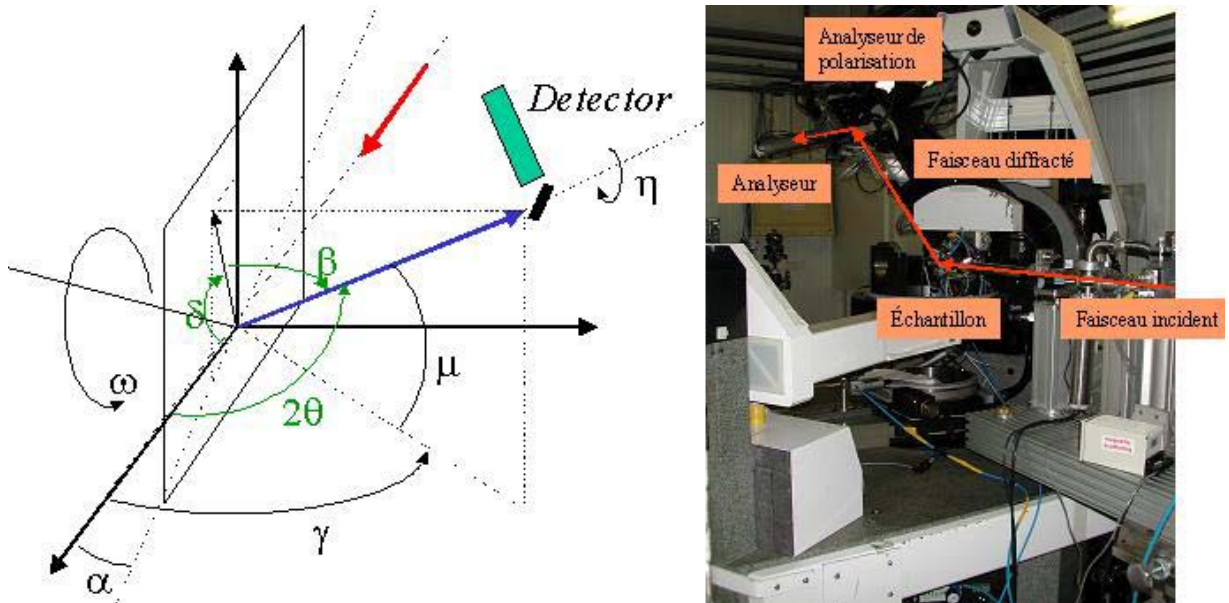


Figure IV-2 : (Gauche) Géométrie de diffraction mise en œuvre sur ID20 pour les expériences de diffraction magnétique de surface.  $\alpha$  est l'angle d'incidence,  $\omega$  gère l'azimut,  $\gamma$  et  $\mu$  définissent le positionnement de la direction de diffraction,  $\eta$  permet d'orienter l'ensemble cristal analyseur et détecteur de manière à sélectionner le canal direct ( $\pi\pi$  ou  $\sigma\sigma$ ) ou le canal indirect ( $\sigma\pi$  ou  $\pi\sigma$ ). L'échantillon est supporté par deux berceaux d'alignement. (Droite) Photographie du diffractomètre et tracé du faisceau pendant une mesure.

Afin d'être certain de l'origine magnétique de la diffusion mesurée nous avons utilisé un cristal analyseur en graphite pyrolytique (PG(006)) à l'énergie (7981 eV) où la réjection de

polarisation est la meilleure (travail à l'angle de Brewster du cristal). Le taux de réjection obtenu est de 99.98%.

### 2.3. Premiers résultats

L'application de cette géométrie à l'étude d'une surface de NiO(111) dont la maille antiferromagnétique est doublée dans la direction [111] par rapport à la maille cristalline a permis de montrer la faisabilité de ces expériences (Figure IV-3). NiO(111) est particulièrement intéressant dans ce contexte car il n'existe aucune région de l'espace réciproque où la diffusion magnétique n'est pas accompagnée de diffusion de surface classique. Ainsi, sans le recours à l'analyse de polarisation le signal magnétique ne pourra pas être observé car de 6 ordres de grandeurs inférieurs à la diffusion de surface classique.

Les pics de diffraction caractérisant l'ordre antiferromagnétique apparaissent bien dans le canal où la polarisation a subi une rotation de  $\pm 90^\circ$  (Figure IV-3). On notera que malgré un taux de réjection de la polarisation de 99.98 % les fuites par l'analyseur peuvent rapidement devenir significatives par rapport à la diffusion magnétique proprement dite.

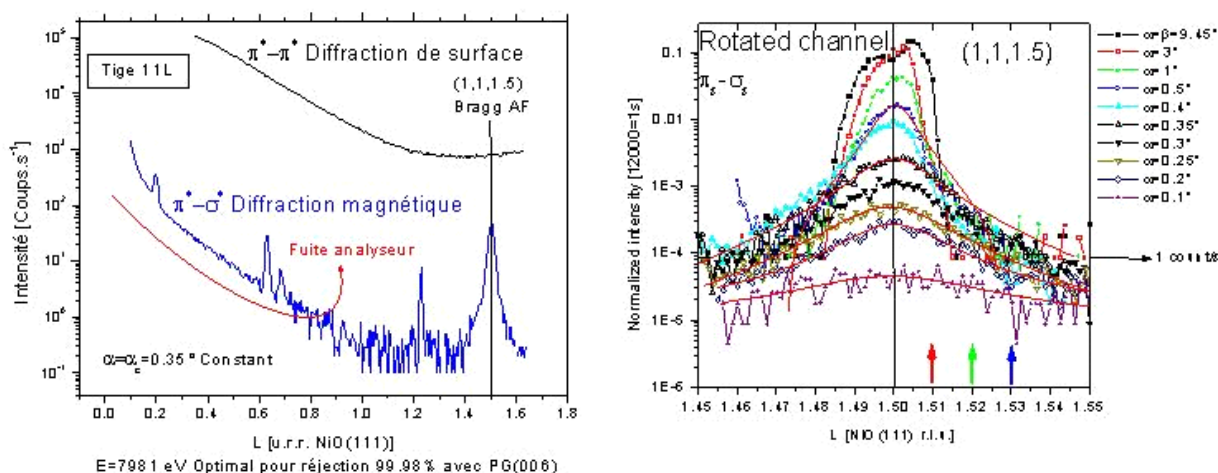


Figure IV-3 : (Gauche) Diffusion le long de la tige (11L) de NiO(111) dans le canal direct (diffraction de surface – en haut) et dans le canal tourné (diffraction magnétique – en bas), jusqu'à  $L=1$  les fuites dues à la réjections imparfaite de l'analyseur dominant. (Droite) Balayage en L du pic (1,1,3/2) en fonction de l'angle d'incidence, l'angle critique est de  $0.35^\circ$  pour NiO à 7.981 keV.

L'ordre de grandeur de l'intensité mesurée correspond bien à l'évaluation faite à partir des sections efficaces de diffusion. Enfin un angle d'incidence de  $3^\circ$  donne un signal proche de celui que l'on peut obtenir dans la géométrie symétrique classique (angle d'incidence et d'émergence égaux).

Le signal intégré sur un pic de Bragg antiferromagnétique ((1,1, 3/2) en Figure IV-4) subit un phénomène de réfraction à l'angle critique de réflexion totale des rayons X à cette énergie. La largeur du pic de Bragg selon L (direction perpendiculaire à la surface) présente une décroissance exponentielle en fonction de l'angle d'incidence. Ces deux effets sont caractéristiques de la diffraction de surface avec un angle critique identique à celui de la maille non magnétique. Ainsi, la maille magnétique a une surface bien définie. On peut donc, comme pour la diffraction de surface classique, limiter la profondeur sondée grâce à l'angle d'incidence. Ceci définit la diffraction magnétique de surface non résonante.

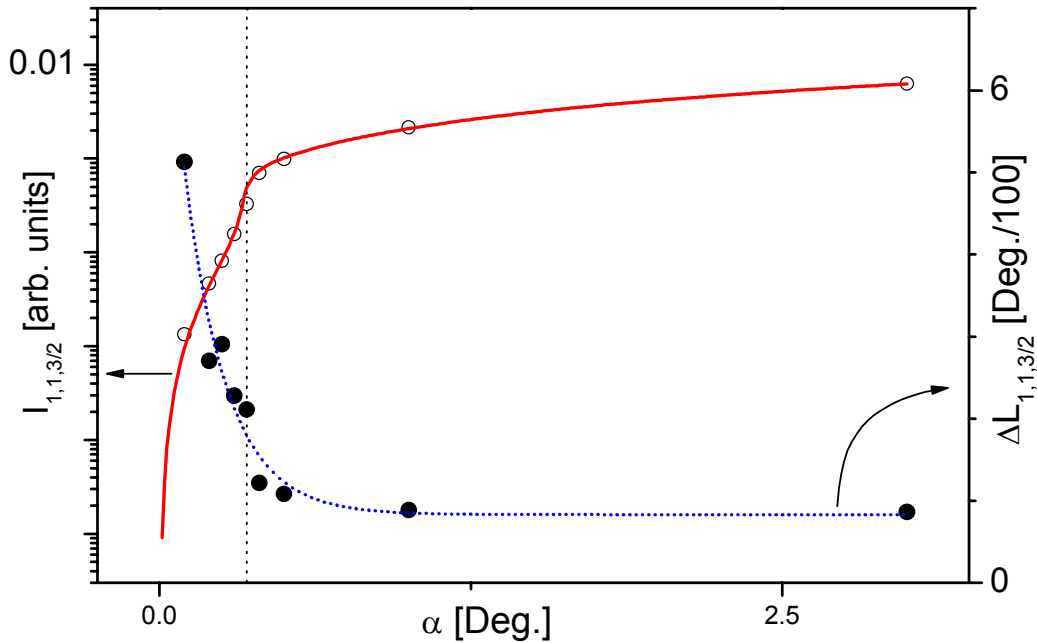


Figure IV-4 : (o) Intensité diffusée intégrée sur le pic (1,1,3/2) en fonction de l'angle d'incidence et largeur en L du pic observé. La ligne continue correspond à un calcul de profondeur de pénétration avec un indice complexe  $n = 1 - 1.84 \cdot 10^{-5} - 1.4 \cdot 10^{-6} \cdot i$ . (●) Largeur à mi-hauteur en L du pic de Bragg, la ligne pointillée correspond à une décroissance exponentielle  $y = (0.08 \pm 0.01) \cdot \exp(-\alpha / (0.17 \pm 0.03)) + (0.008 \pm 0.002)$ .

Après ces premiers résultats concluants un four dédié ainsi qu'un porte-échantillon motorisé ont été développés pour permettre une analyse en température. La stabilisation en température est piloté par un PID assurant des déviations inférieures à 0.1° C. Les premières mesures quantitatives en fonction de la température du NiO ont permis de montrer que la transition de Néel était du deuxième ordre et que la température de transition en surface (270

$\pm 3^\circ \text{ C}$ ) était plus élevée que la température de transition en volume ( $261 \pm 1^\circ \text{ C}$ ). Ainsi l'ordre antiferromagnétique se perd en dernier en surface lorsque la température augmente au dessus de la température de Néel. De même l'ordre antiferromagnétique s'établit d'abord en surface avec des températures décroissantes. Ce résultat est cohérent avec les observations obtenues sur les couches couplées par interaction d'échange. Cette étude de la transition de Néel en surface et en volume est la première application de la diffraction magnétique de surface.

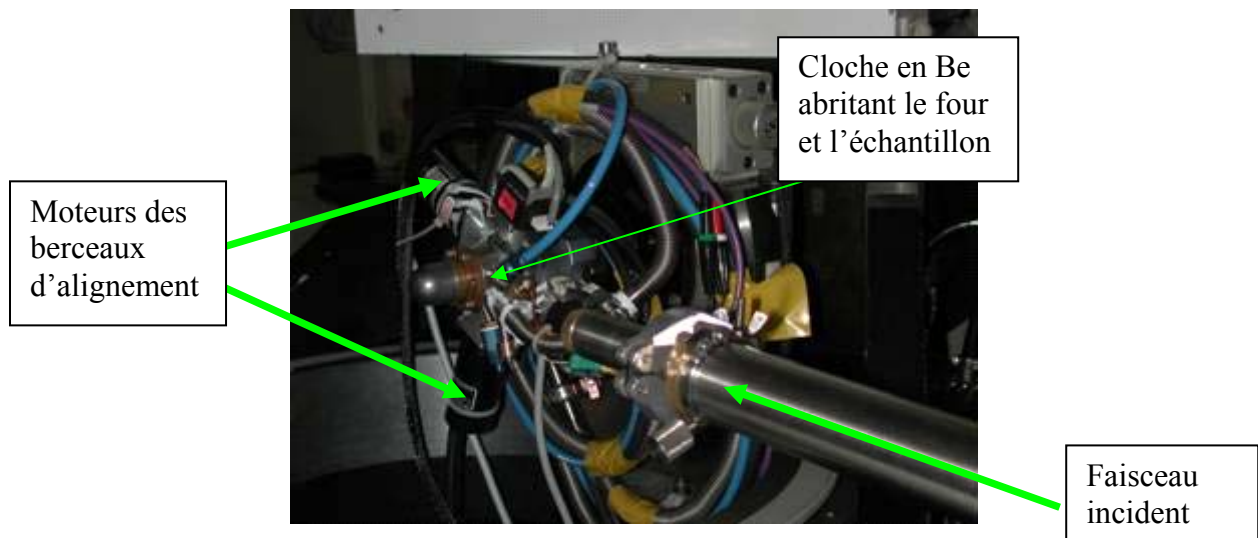


Figure IV-5 : Porte échantillon motorisé avec le four (sous la cloche en Be) monté sur le diffractomètre de ID20 (ESRF).

### **3. Conclusions**

Nous avons montré ici que des mesures de diffraction magnétique en surface étaient possibles sur une surface antiferromagnétique quasi-idéale. On peut envisager des études de l'ordre antiferromagnétique en fonction de divers paramètres importants comme la température.

C'est une technique de choix pour appréhender l'ordre antiferromagnétique en surface, voire dans des interfaces enterrées. Nous avons montré que l'ordre antiferromagnétique persiste à plus haute température en surface et que la transition de Néel était du second ordre.

## **4. Perspectives**

La technique de diffraction magnétique en surface permet d'accéder à un large champ d'investigations vierge. C'est une technique de choix pour appréhender l'ordre antiferromagnétique en surface, voire dans des interfaces enterrées.

Le couplage de la géométrie décrite au Chapitre IV - 2. à l'énergie des photons incident sera un pas supplémentaire à franchir pour obtenir des informations quantitatives sur la structure électronique des matériaux antiferromagnétiques en surface. La compréhension des phénomènes de résonance aux seuils K et L pourra être améliorée. L'étude de la structure électronique lors de la transition de Néel semble très prometteuse. Dans les premières études le choix de l'énergie était conditionné par le cristal analyseur. L'origine magnétique de la diffusion étant à présent clairement établie les études futures se feront préférentiellement aux seuils des éléments constituant l'échantillon afin de bénéficier de l'augmentation d'intensité due à la résonance. Enfin, cette technique n'est pas limitée à l'étude de l'antiferromagnétisme, elle permet de lever la dégénérescence pour tout phénomène physique capable d'interagir avec la polarisation linéaire de la lumière (chiralité des molécules par exemple).

En l'état, le développement instrumental réalisé sur ID20 devrait permettre l'analyse de l'antiferromagnétisme de monocristaux ou de couche minces. L'utilisation d'éléments ayant de fortes résonances (par exemple le Pt au seuil L) permettra de lever d'autant la nécessité d'une excellente cristallinité. Cependant, le porte-échantillon que nous avons mis au point atteint les limites de poids imposé par le diffractomètre de ID20, on ne peut donc imaginer des équipements additionnels, tels une chambre ultra-vide ou un cryostat. Un développement plus conséquent de la technique ne pourra se réaliser que par la construction d'un équipement dédié intégrant les techniques de diffraction de surface et d'analyse de polarisation ; un tel projet est en cours de développement sur le nouveau synchrotron SOLEIL.

## Chapitre IV - références

---

- [1] F. De Bergevin et M. Brunel, *Physics Letters* **39A2**, 141 (1972)
- [2] W. Neubeck, Thèse « Etudes des propriétés magnétiques et électroniques des oxydes de métaux de transition MnO, CoO, NiO et CuO par diffraction magnétique de rayons X », Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2000)
- [3] W. Neubeck, C. Vettier, F. De Bergevin, F. Yakhov, D. Mannix, O. Bengone, M. Alouani and A. Barbier, *Phys. Rev.* **B63**, 134430 (2001).
- [4] P. Platzman, N. Tzoar, *Phys. Rev.* **B2**, 3556 (1970)
- [5] M. Blume, *J. Appl. Phys.* **57**, 3615 (1985)





## Chapitre V - Activités, curriculum vitae et bibliographie

**Dr. Antoine Barbier**

CEA/Grenoble, DRFMC/SP2M, 17 Rue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex  
IPCMS-GSI, 23 Rue du Loess, BP43, 67034 Strasbourg Cedex

**Garant d'habilitation : C.Boeglin**

IPCMS-GSI, 23 Rue du Loess, BP43, 67034 Strasbourg Cedex

### Synthèse des travaux depuis le doctorat

#### **I) Doctorat et ATER (1990 – 1994)**

J'ai soutenu ma thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur en 1993. Mon sujet de thèse portait sur l'étude des interfaces formées par dépôts de Pt sur plusieurs faces de Co monocristallin. Ces travaux ont été largement valorisés [4, 6, 9, 26, 27, 28, 29, 31, 32]. Les recherches menées en 1994 en tant qu'ATER de l'Université Louis Pasteur se sont inscrites dans la continuité de mon sujet de thèse et a aussi donné lieu à plusieurs collaborations et publications [3, 30, 33, 34, 35].

#### **II) Activités de recherche au sein du CEA (1994 – 2002).**

##### **a) Instrumentation (1994 – 2001) :**

Suite à mon doctorat j'ai été embauché au CEA/Grenoble pour participer à la construction de la ligne CRG-IF (BM32) à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) et plus spécifiquement de l'instrument SUV (Surfaces sous Ultra-Vide) [13,36]. J'y ai acquis de bonnes connaissances sur les lignes de l'ESRF ainsi qu'une expertise en diffraction de surface par rayon X, technique qui s'est développée depuis la fin des années 80. Une forte activité d'instrumentation et d'accueil en a résulté ainsi qu'un certain nombre d'études scientifiques ponctuelles réalisées en collaboration sur des thèmes très variés : interfaces métal/métal [38], semi-conducteurs [12, 16]. La responsabilité de l'instrument de 1997 à 1999 m'a amené à encadrer C.Menthonnex pour son stage de 2ème année d'IUT de mesure physique pour développer l'automatisation des caches de sources sur SUV.

##### **b) Recherches sur les interfaces métal/oxyde modèles (1994 – 1997) :**

A mon arrivée au CEA/Grenoble dans un contexte de construction d'expérience on m'a demandé de collaborer à des thématiques de recherches déjà lancées consistant à décrire la croissance de métaux sur des surfaces de MgO(001). Ces interfaces sont de bons modèles par rapport aux études théoriques car le MgO est un des oxydes ioniques les plus simples ; l'adhésion des métaux est faible mais connue. Cette période a été marquée par une forte collaboration avec G.Renaud et avec deux thésards : P.Guénard et O.Robach. Après la mise au point d'une préparation de surface spécifique pour MgO(001) [7], on a pu établir les études de croissance et de détermination structurale sur une série très complète d'interfaces : Ag/MgO(001) [14, 39], Pt/MgO(001), Ni/MgO(001) [10, 43 ] et Pd/MgO(001) [15, 49]. Les études de diffractions de surface ont aussi permis de comprendre le comportement des réseaux

de dislocations « coin » présents aux interfaces Ag/MgO(001)[8] et Pd/MgO(001)[15, 46]. L'ensemble de ces travaux constitue une partie d'ouvrage scientifique de revue [1, 2, 41, 50]. L'étude des surfaces de saphir (0001) non reconstruites [37, 40] a aussi fait partie de cette période.

Parallèlement à cette activité plutôt expérimentale de collaboration je me suis attaché à comprendre et à modéliser la croissance d'agrégats. Cette modélisation a permis de lever les doutes sur les résultats que l'on peut obtenir à partir de spectroscopies d'électrons [11].

c) Etude de surfaces d'oxyde polaire (1996 – 2002) :

Les surfaces (111) polaires d'oxydes à structure NaCl constituent un sujet d'étude très conversé. En particulier des études théoriques avaient exclues la stabilité de ces surfaces. Cependant des reconstructions de surfaces, des non-stœchiométries ou de fortes relaxations auraient pu contribuer à leur stabilité. L'étude de cette classe de surface a constitué une partie du sujet de thèse de C.Mocuta dont j'étais directeur de thèse (agrément de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1). Nous avons pu montrer que deux classes peuvent être identifiées : soit les matériaux présentent d'autres phases thermodynamiquement stables comme CoO(111) [51] et MnO(111)[2] et ce sont alors ces phases qui vont recouvrir la surface de sorte que le problème de polarité des surfaces (111) n'apparaisse pas, soit seule la phase NaCl existe comme pour NiO(111) [18, 19] et MgO(111) [25] et alors les surfaces adoptent des reconstructions de type  $p(2 \times 2)$  avec des motifs variants selon l'environnement chimique, la température et le type de matériau (film mince ou monocristal). La mise au point d'excellents monocristaux de NiO(111), nécessaires aux études structurale par diffraction des rayons X rasants, fut une longue marche couronnée de succès [44, 45]. L'étude de la croissance de films de NiO(111) sur  $Al_2O_3(0001)$  a aussi été menée [52]. L'ensemble de ces études fondamentales touche à sa fin et on peut raisonnablement penser que les mystères autour des surfaces polaires ont largement été levés.

d) Interfaces métal/oxyde et oxyde/métal présentant un couplage d'échange magnétique (1997 – 2002) :

La surface de NiO(111) est particulièrement intéressante car NiO est un matériau antiferromagnétique et que sa surface (111) est celle qui présente le moins de domaines magnétiques. D'autre part, en pulvérisation, il avait été montré que l'on peut obtenir du couplage d'échange aux interfaces Co/NiO(111), propriété qui est à la base même du fonctionnement des capteurs magnétiques de type « vannes de spin ». Le couplage d'échange sert à piéger l'aimantation d'une couche ferromagnétique alors qu'une seconde couche, découplée de la première par une couche non magnétique, est libre de s'aligner dans le champ magnétique extérieur. La magnétorésistance d'un tel empilement est alors fonction de l'angle entre les aimantations des couches libre et piégée.

L'étude des interfaces Co/NiO(111) et FeNi/NiO(111) a été le coeur du sujet de thèse de C.Mocuta, en particulier on a pu obtenir des vannes de spin complètes et fonctionnelle par dépôt sur monocristaux de NiO(111). Dans ce travail la structure, la morphologie et les propriétés magnétiques ont été déterminées et reliées [1, 21, 22, 47, 48, 53]. Cette thématique a aussi constitué le sujet de stage de DEA de S.Lafaye et de 3ème année d'école de M.Panabière dont j'ai par la suite été tuteur universitaire pour la préparation de son DRT (Diplôme de recherche technologique) qui portait sur la mise au point de vannes de spin prototypes dans une start-up (ces travaux ne pourront pas être divulgués).

Une approche complémentaire a consisté à envisager les dépôts de NiO sur des surfaces métalliques [23, 24, 56]. Cet aspect a été traité en collaboration avec l'IPCMS à travers la thèse de S.Stanescu qui a été cofinancée par le CEA. Une mission de longue durée à l'IPCMS de Strasbourg depuis Juin 2002 a été mise en place dans ce cadre.

Les aspects de description des phénomènes de croissance sont restés dans mes thématique [54, 55].

e) Diffraction magnétique de surface :

Au cours des études portant sur NiO(111) il est rapidement apparu que le couplage d'échange magnétique n'est pas seulement dû au matériau ferromagnétique mais aussi à la structure magnétique du substrat anti-ferromagnétique. Cependant il n'existait pas de technique permettant l'étude de l'antiferromagnétisme en fonction de la profondeur. J'ai donc développé une telle technique en collaboration avec l'ESRF sur la ligne ID20. La géométrie classique de diffraction de surface a été étendue à l'analyse de polarisation qui permet de n'être sensible qu'à l'ordre magnétique, indépendamment de l'ordre cristallin [20]. Ces expériences sont en cours de publication et ont permis de mesurer précisément la température de Néel en surface et en volume. Le développement de cette technique et son extension au-delà du domaine du magnétisme ouvrent de belles perspectives scientifiques et devraient constituer le corps de mes études à venir. J'ai participé au projet d'une ligne lumière incluant cette technique sur le nouveau synchrotron SOLEIL. Cette ligne devrait voir le jour dans quelques années.

Le manuscrit inclut les études décrites en II c, d et e ainsi que les modélisations de la croissance.

## CURRICULUM VITÆ

**NOM:**      **BARBIER Antoine**

**ADRESSE PROFESSIONNELLE :**

CEA/Grenoble  
DRFMC/SP2M/NM  
17, Rue des Martyrs  
38054 GRENOBLE Cedex 9  
Tél : 06.08.624.667  
e-mail : abarbier@cea.fr

**RENSEIGNEMENTS :**

Sexe : masculin  
Date de naissance : 27.08.1966  
Nationalité : Française  
Célibataire

---

**FORMATION :**

1994-présent : Embauche au CEA/Grenoble en tant qu'Ingénieur/Chercheur.  
1993/94 : A.T.E.R. à l'université de Strasbourg 1  
1993 : Doctorat de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg 1) (régime actuel) soutenu le 19.07.93  
1990-1993: Allocataire de recherche à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg et moniteur de l'enseignement supérieur à l'Université Louis Pasteur.

**COMPETENCES :**

- \* Spectroscopie (AES, EELS, XMCD)
- \* Photoémission (XPS, UPS, UPD, Rayonnement Synchrotron LURE)
- \* Diffraction d'électrons (LEED, RHEED)
- \* Diffraction de rayons X en incidence rasante à l'ESRF (GIXD, GISAXS)
- \* Magnétisme (VSM, SQUID, MOKE, GMR)
- \* Modélisation de la croissance en 3D

**DOMAINES D'ACTIVITE :**

1990-1994 : Surfaces et interfaces métalliques. Croissance, structure et magnétisme.  
1995 Construction de SUV (Diffractomètre avec chambre ultra-vide sur BM32 à l'ESRF)  
1994-1996 : Surfaces d'oxydes, interfaces métal / oxyde simple.  
1997-présent : Interfaces métal ferromagnétique / oxyde polaire antiferromagnétique – Couplage d'échange magnétique.

**LANGUES :**

Français, Allemand, Alsacien et Anglais.

- Membre du comité d'organisation de l'école HERCULES (Grenoble) 1996-présent. Comité d'organisation de l'Euroconférence Hercules X (Avril 2000)
  - Co-responsable de l'instrument SUV sur la ligne CRG-IF à l'ESRF 1997-1999. Responsable de la décontamination après implosion de la fenêtre de Be (1998). Local contact sur SUV (1995-2001)
  - Comités de lectures de : Surface Science, Physical Review, Journal of Applied Physics, Thin Solid Films
  - Organisation des séminaires du SP2M (1997-2000)
  - Elu aux conseils de service et de département (secrétaire) (1997 – 2001)
-

## **FONCTIONS**

- 1990-1993 Allocataire de recherche, Strasbourg(France) (Ministère de l'enseignement supérieur)
- 1990-1993 Moniteur de l'enseignement supérieur, Strasbourg(France) (Université Louis Pasteur Strasbourg 1)
- 1993-1994 Attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER), Strasbourg(France) (Université Louis Pasteur Strasbourg 1)
- 1994-présent Ingénieur-Chercheur au CEA, Grenoble(France) (Commissariat à l'énergie atomique)
- 1994-2001 Local contact sur BM32-SUV à l'ESRF, Grenoble(France) (CEA)
- 1998-1999 Responsable de la décontamination/remontage de BM32-SUV après implosion de la fenêtre en Be, Grenoble(France) (Commissariat à l'énergie atomique)
- 1997-1999 Co-responsable pour le CEA de l'instrument BM32-SUV, Grenoble(France) (Commissariat à l'énergie atomique)
- 2000-2000 Participation au comité d'organisation de l'euroconférence Hercules X, Grenoble(France) (CEA)
- 1997-2000 Organisation des séminaires du SP2M, Grenoble(France) (SP2M)
- 1996-2001 Participation au comité d'organisation de l'école Hercules, Grenoble, Grenoble(France) (CEA)
- 1997-2001 Elu au conseil de service, Grenoble(France) (CEA)
- 1997-2001 Elu au conseil de département, Grenoble(France) (CEA)
- 2000-2001 Secrétaire du conseil de département, Grenoble(France) (DRFMC)
- 2002-2003 Mission de longue durée (développement d'expérience communes) à l'IPCMS de Strasbourg, Strasbourg(France)

## PUBLICATIONS

### Ouvrages

<sup>1</sup> A. Barbier, C.Mocuta and G.Renaud *Thin film handbook 2 Chap. 11* 527-596 (2001), Publié par Academic Press, Editeur: H. S. Nalwa

<sup>2</sup> G. Renaud and A.Barbier *The chemical Physics of Solid Surfaces Volume 9, "Oxide Surfaces"* 256-300 (2001), Publié par Elsevier, Editeur: P. Woodruff

### Articles réguliers

<sup>3</sup> R. Belkhou, N.T.Barrett, C.Guillot, M.Fang, A.Barbier, J.Eugène, B.Carrière, D.Naumovic and J.Osterwalder, Surf. Sci. **297**, 40-56 (1993)

<sup>4</sup> A. Barbier, B.Carrière and J.P.Deville, Surf. Sci. **344**, 33-41 (1995)

<sup>5</sup> A. Barbier and G.Renaud, Surf. Sci. Lett. **392**, L15-20 (1997)

<sup>6</sup> A. Barbier, R.Belkhou, P.Ohresser, V. Da Costa, C.Guillot, B.Carrière and J.-P.Deville, Surf. Sci. **414**, 170-186 (1998)

<sup>7</sup> O. Robach, G. Renaud and A. Barbier, Surf. Sci. **401**, 227-235 (1998)

<sup>8</sup> G. Renaud, P.Guénard and A.Barbier, Phys. Rev. B **58**, 7310-7318 (1998)

<sup>9</sup> A. Barbier, P. Ohresser, V. Da Costa, B. Carrière and J.-P. Deville, Surf. Sci. **405**, 298-307 (1998)

<sup>10</sup> A. Barbier, G.Renaud and O.Robach, J. of Appli. Phys. **84**, 4259-4267 (1998)

<sup>11</sup> A. Barbier, Surf. Sci. **406**, 69-89 (1998)

<sup>12</sup> A. Bourret, A.Barski, J.L.Rouvière, G.Renaud and A.Barbier, J. of Appli. Phys. **83**, 2003-2009 (1998)

<sup>13</sup> R. Baudoing-Savois, G. Renaud, M. De Santis, A. Barbier, O. Robach, P. Taunier, P. Jeantet, O. Ulrich, J.P. Roux, M.C. Saint-Lager, A. Barski, O. Geaymond, G. Berard, P. Dolle, M. Noblet and A. Mougin, NIM B **149**, 213-227 (1999)

<sup>14</sup> O. Robach, G.Renaud and A.Barbier, Phys. Rev. B **60**, 5858-5871 (1999)

<sup>15</sup> G. Renaud, A.Barbier and O.Robach, Phys. Rev. B **60**, 5872-5882 (1999)

<sup>16</sup> R. Langer, A.Barski, A.Barbier, G.Renaud, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S.Porowski, J. Cryst. Growth **205**, 31-35 (1999)

<sup>17</sup> J.-P. Deville, A.Barbier, C.Mocuta, G.Renaud, H. M. Y.Samson, P. Le Fèvre, D.Chandesris, P.Panissod and C.Mény, Analysis **28**, 20-27 (2000)

<sup>18</sup> A. Barbier, C.Mocuta and G.Renaud, Phys. Rev. B **62**, 16056-16062 (2000)

<sup>19</sup> A. Barbier, C.Mocuta, H.Kuhlenbeck, K.F.Peters, B.Richter and G.Renaud, Phys. Rev. Lett. **84**, 2897-2900 (2000)

<sup>20</sup> W. Neubeck, C.Vettier, F. De Bergevin, F.Yakhou, D.Mannix, O.Bengone, M.Alouani and A.Barbier, Phys. Rev. B **63**, 134430 (2001)

<sup>21</sup> P. Bayle-Guillemaud, A.Barbier and C.Mocuta, Ultramicroscopy **88**, 99-110 (2001)

<sup>22</sup> C. Mocuta, A. Barbier, S. Lafaye, P. Bayle-Guillemaud, M.Panabière, Phys. Rev. B **Accepté**, (2002)

<sup>23</sup> A. Barbier, S.Stanescu, C.Boeglin and J.-P. Deville, Phys. Rev. Lett. **Soumis**, (2002)

<sup>24</sup> S. Stanescu, C.Boeglin, A.Barbier and J.-P.Deville, Phys. Rev. B **Sous presse**, (2002)

<sup>25</sup> F. Finocchi, A. Barbier, J. Jupille and C. Noguera, Phys. Rev. Lett. **Soumis**, (2002)

Articles parus lors de conférences :

- <sup>26</sup> C. Boeglin, A.Barbier, F.Scheurer, B.Carrière and J.P.Deville, *J.Magn. Magn. Matter* **93**, 31 (1991)
- <sup>27</sup> C. Boeglin, A.Barbier, B.Carrière, R.Cousandier, J.P.Deville, F.Scheurer and C.Speisser, *Surf. Sci.* **251/252**, 602 (1991)
- <sup>28</sup> A. Barbier, V.DA Costa, B.Carrière, J.P.Deville and P.Ohresser, *J. Magn. Magn. Matter.* **121**, 73-76 (1993)
- <sup>29</sup> A. Barbier, B.Carrière, V.DA Costa, P.Ohresser and J.P.Deville, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 49-53 (1993)
- <sup>30</sup> R. Belkhou, N.T.Barrett, C.Guillot, A.Barbier, B.Carrière, D.Naumovic and J.Osterwalder, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 63-70 (1993)
- <sup>31</sup> J.-P. Deville, A.Barbier, C.Boeglin and B.Carrière, *Proc. Mat. Res. Soc.* **313**, 519 (1993)
- <sup>32</sup> A. Barbier, B.Carrière and J.P.Deville, *Autumn symposium of KIEEME* -, - (1994)
- <sup>33</sup> V. Schorsch, E.Beaurepaire, A.Barbier, J.P.Deville, B.Carrière, T.Gourieux and K.Hricovini, *Surf. Sci.* **307-309**, 603 (1994)
- <sup>34</sup> H. Bulou, A.Barbier, J.Thiele, R.Belkhou, C.Guillot, B.Carrière and J.P.Deville, *J. Magn. Magn. Mater.* **148**, 13 (1995)
- <sup>35</sup> H. Bulou, A.Barbier, R.Belkhou, C.Guillot, B.Carrière and J.P.Deville, *Surf. Sci.* **352-354**, 828-832 (1996)
- <sup>36</sup> A. Barbier, R.Baudoing-Savois, G.Renaud, M. de Santis, O.Robach, M.-C. Saint-Lager, P.Jeantet, P.Taunier, J.-P. Roux, O.Ulrich, A.Mougin, G.Berard and O.Geaymond, *Journal de physique IV* **6**, C4-341-349 (1996)
- <sup>37</sup> P. Guenard, G.Renaud, A.Barbier and M.Gautier-Soyer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **437**, 15-20 (1996)
- <sup>38</sup> H. Bulou, A.Barbier, G.Renaud, B.Carrière, R.Baudoing-Savois and J.-P.Deville, *Surf. Sci.* **377-379**, 90-93 (1997)
- <sup>39</sup> O. Robach, G. Renaud, A. Barbier and P.Guénard, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 359-362 (1997)
- <sup>40</sup> P. Guénard, G. Renaud, A. Barbier and M.Gautier-Soyer, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 321-324 (1997)
- <sup>41</sup> A. Barbier, G.Renaud, O.Robach and P.Guénard, *J. de Phys. IV* **8**, Pr5-203-213 (1998)
- <sup>42</sup> A. Barbier, G.Renaud and A.Stierle, *Surf. Sci.* **402-404**, 757-760 (1998)
- <sup>43</sup> A. Barbier, G.Renaud and O.Robach, *J. Phys. IV France* **8**, Pr4-221-226 (1998)
- <sup>44</sup> A. Barbier, G.Renaud, C.Mocuta and A.Stierle, *Surf. Sci.* **433-435**, 761-764 (1999)
- <sup>45</sup> A. Barbier, G.Renaud, C.Mocuta and A.Stierle, *Advances in Science and Technology* **19**, 149-156 (1999)
- <sup>46</sup> G. Renaud and A.Barbier, *Appl. Surf. Sci.* **142**, 14-17 (1999)
- <sup>47</sup> G. Renaud, A. Barbier and C. Mocuta, *MRS conf. proc.* **562**, 165-175 (1999)
- <sup>48</sup> C. Mocuta, A.Barbier, G.Renaud and B.Dieny, *Thin Solid Films.* **336**, 160-162 (1999)
- <sup>49</sup> G. Renaud and A.Barbier, *Surf. Sci.* **433-435**, 142-146 (1999)
- <sup>50</sup> G. Renaud, O. Robach and A. Barbier, **General discussion 114**, 114/22 1-15 (1999)
- <sup>51</sup> C. Mocuta, A.Barbier and G.Renaud, *Appl. Surf. Sci.* **162-163**, 56-61 (2000)
- <sup>52</sup> C. Mocuta, A.Barbier, G.Renaud, Y.Samson and M.Noblet, *J. Mag. Mag. Mat.* **211**, 283-290 (2000)
- <sup>53</sup> C. Mocuta, A.Barbier, S.Lafaye, P.Bayle-Guillemaud, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* (2000)
- <sup>54</sup> A. Barbier, G.Renaud and J.Jupille, *Surf. Sci.* **454-456**, 979-983 (2000)



<sup>55</sup> O. Fruchart, G. Renaud, J.-P. Deville, A. Barbier, F. Scheurer, M. Klaua, J. Barthel, M. Noblet, O. Ulrich, J. Mané-Mané and J. Kirschner, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 2035-2040 (2002)

<sup>56</sup> C. Boeglin, S.Stanescu, S.Cherefi, J.-P.Deville, A.Barbier, P.Ohresser and N.B.Brookes, *Surf. Sci.* **507-510**, 522-529 (2002)

## DOCUMENTS DIVERS

<sup>57</sup> P. Guénard, G.Renaud, A.Barbier and M.Gautier-Soyer, ESRF Highlights 1995/1996, 34-35 (1996)

<sup>58</sup> A. Barbier and G.Renaud, ESRF Highlights 1996/1997, 48-49 (1997)

<sup>59</sup> A. Barbier and C.Mocuta, Feuille rouge du DRFMC, 435, - (1998)

<sup>60</sup> W. Neubeck, C.Vettier, F.De Bergevin, F.Yakhou, D.Mannix and A.Barbier, ESRF Highlights 1997/1998, -, 51 (1998)

<sup>61</sup> A. Barbier, G.Renaud, C.Mocuta and B.Dieny, ESRF Highlights 97/98, -, 57-58 (1998)

<sup>62</sup> G. Renaud, M. Noblet, A. Barbier, C. Revenant, O. Ulrich, Y. Borensztein, R. Lazzari, J. Jupille, and C. Henry, ESRF Highligths 1999, 1999/2000, 41 (2000)

<sup>63</sup> A. Barbier, C.Mocuta, H.Kuhlenbeck, K.F.Peters, B.Richter and G.Renaud, ESRF Highlights 2000/2001, -, - (2001)

<sup>64</sup> G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant-brizard, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, Y. Borenstzein, J. Jupille and C. R. Henry, Revue du DRF, (2001)

<sup>65</sup> Y. Garreau, V. Etgens, B. Crosset, S. Rousset, A. Barbier, P. Andreazzi, J.-P. Contour and M.-C. Saint-Lager, Proposition de ligne de lumière à SOLEIL, Scientific advisory board of SOLEIL, -, - (2002)

## COMMUNICATIONS

1 Présentation de cours en conférence internationale

33 Communications invitées dont 17 présentées par A.Barbier

92 Communications orales dont 39 présentées par A.Barbier

51 Communications par affiche (poster)

## ENCADREMENT

- V. Da Costa, D.E.A. de physique de la matière condensée et des matériaux, Strasbourg 1, Participation à l'encadrement, Juillet 1991
- A.-M. Farouz, Ecole de physique de Strasbourg (ENSPS) (2ème année), Strasbourg 1, Participation à l'encadrement, Septembre 1992
- V. Parasote, Maîtrise, Strasbourg 1, Participation à l'encadrement, Juin 1993
- H. Chepfer, Maîtrise, Strasbourg 1, Participation à l'encadrement, Juin 1993
- P. Schieffer, D.E.A. de physique de la matière condensée et des matériaux, Strasbourg 1, Co-responsable de stage, Juillet 1994
- N. Marsot, D.E.A. de physique de la matière condensée et des matériaux, Strasbourg 1, Responsable de stage, Juillet 1994
- P. Guénard, Thèse, Joseph Fourier, Grenoble 1, Participation à l'encadrement, Octobre 1996
- O. Robach, Thèse, Joseph Fourier, Grenoble 1, Participation à l'encadrement, Octobre 1997
- C. Mocuta, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, Directeur de thèse, 6.11.2000
- S. Lafaye, DEA de physique de la matière condensée et des matériaux, Université Louis Pasteur, Strasbourg 1, Responsable de stage, Fév-Juin 1999
- C. Menthonnex, DUT Mesures Physiques, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, Maître de stage (2ème année IUT), Avr.-Juin 1999
- M. Panabière, Stage de fin d'étude (3ème année), Institut Scientifique des Sciences et Techniques de Grenoble, Maître de stage, Avril-Septembre 2000
- M. Panabière, DRT (Diplôme de Recherche Technologique), Université Joseph Fourier + Entreprise Alditech, Tuteur universitaire, Nov. 2000 - Nov. 2001
- S. Stanescu, Stage DRI au CEA, Thèse à Strasbourg 1, Université Louis Pasteur Strasbourg 1 (2001), Co-direction de thèse avec C.Boeglin, responsable du stage DRI au CEA, Oct. 2000 - Oct. 2001, thèse 3.12.2002.

## PARTICIPATION A DES JURY

- A. Pojani-Fuga, Soutenance de thèse de l'université Paris XI, Orsay, Paris(France), (1998), *membre*
- O. Bengone, Soutenance de thèse de l'université de Metz, Metz(France), (2000), *membre*
- C. Mocuta, Soutenance de thèse Université Joseph Fourier, Grenoble 1, Grenoble(France), (2000), *directeur de thèse*
- M. Panabière, DRT (Diplôme de Recherche Technologique), Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2001), *tuteur universitaire*
- S.Stanescu, Soutenance de thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg 1 (2002), *invité*